

Dřevní letokruhy a rašeliny jako archívy recentních trendů depozice Pb a Hg v České republice

Tree rings and peat bogs as archives of recent trends in Pb and Hg deposition in the
Czech Republic

Disertační práce

Milan Zuna



Praha 2012

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Vedoucí disertační práce: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc

PŘEDMLUVA

Předložená disertační práce je shrnutím výsledků studií, které byly vedeny v rámci postgraduálního studia programu Aplikovaná geologie na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.

Práce je zaměřena na studium depozice Pb a Hg v rašelinných profilech a porovnání depozic Pb se záznamem Pb studovaném v dřevních letokruzích.

Výsledky jsou prezentovány především formou přiložených článků, které byly vypracovány v průběhu studia. Textová část slouží jako úvod do problematiky a současně jako doplňující a upřesňující informace k článkům v příloze.

První část se zabývá studiem v okrajových oblastech České republiky (Krušné hory, Jizerské hory, Šumava) a následující část se zaměřuje na oblast silně zatíženou těžbou a zpracováním rud Pb v okolí Příbrami.

Články, které vznikly během studia, jsou přiloženy k textu jako následující přílohy a v disertační práci jsou citovány jako PŘÍLOHY označené římskými číslicemi I-V.

- I. **Zuna M.**, Mihaljevič M., Šebek O., Ettler V., Handley M., Navrátil T., Goliáš V., 2011. Recent lead deposition trends in the Czech Republic as recorded by peat bogs and tree rings. *Atmospheric Environment* 45, 4950-4958.
- II. **Zuna M.**, Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., 2012. Mercury accumulation in peatbogs at Czech sites with contrasting pollution histories. *Science of the Total Environment* 424, 322-330.
- III. Mihaljevič M., **Zuna M.**, Ettler V., Šebek O., Strnad L., Goliáš V., 2006. Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Science of the Total Environment* 372, 334-344.
- IV. Mihaljevič M., **Zuna M.**, Ettler V., Chrástný V., Šebek O., Strnad L., Kyncl T., 2008. A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. *Water, Air & Soil Pollution* 188, 311-321.
- V. Ettler V., Navrátil T., Mihaljevič M., Rohovec J., **Zuna M.**, Šebek O., Strnad L., Hojdová M., 2008. Mercury deposition/accumulation rates in the vicinity of a lead smelter as recorded by a peat deposit. *Atmospheric Environment* 42, 5968-5977.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval především svému školiteli prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a zkušenosti, za pomoc při měření a sepisování textů.

Dále bych rád poděkoval doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za podnětné rady a pomoc při psaní článků. Děkuji také RNDr. Ondřejovi Šebkovi za pomoc při laboratorních měřeních a jeho podporu. Stejně tak děkuji Doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D. za ICP-MS a jeho rady důležité k vyhodnocení výsledků měření. Poděkování také patří Mgr. Viktoru Goliášovi, Ph.D. za pomoc při měření na α spektrometrické aparatuře, výpočtu datování rašelin a v neposlední řadě za přátelský přístup a zajímavé podněty k zamyšlení. Děkuji paní Marii Fayadové a Lence Jílkové za pomoc v laboratoři a při měření.

Za pomoc a zasvěcení do tajů magnetické susceptibility děkuji RNDr. Aleši Kapičkoví CSc. a Ing. Haně Grison Ph.D. Za pomoc s měřením magnetické susceptibility doc. RNDr. Jiřímu Žákovi, Ph.D. Poděkování patří Doc. RNDr. Josefu Ježkovi, CSc. a RNDr. Vladislavu Chrástnému, Ph.D. za čas a pomoc při statistickém vyhodnocování dat. Za jazykovou úpravu anglického jazyka našich článků bych rád poděkoval paní Madeleine Štulíkové. Za jazykovou korekci textu děkuji Mgr. Haně Semíkové.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mým rodičům, rodině a všem kamarádům, kteří mě podporovali a dávali sílu do další práce. Na závěr poděkování patří mé ženě Pětě a synovi Vojtovi, kteří mě podporovali a kteří tu jsou.

Práce vznikla za finanční podpory projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM 0021620855), Grantové Agentury České republiky (205/09/0414), Grantové Agentury Univerzity Karlovy (GAUK 271/2006/B GEO) a Karlovy Univerzity v Praze (SVV 263203).

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně, pod vedením prof. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc. a uvedl jsem všechny použité informační zdroje a literaturu. Práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 1.5. 2012

.....

Milan Zuna

SHRNUTÍ

Znečištění životního prostředí toxickými kovy patří v současné době mezi aktuální témata studovaná v mnoha zemích. Toxické kovy a jejich formy jsou studovány především kvůli jejich negativnímu dopadu na životní prostředí, ale i na lidské zdraví. Na území České republiky jsou přímá měření koncentrací těžkých kovů dostupná pouze za omezenou dobu. Z tohoto důvodu využíváme k určení historického zatížení prostředí studovanými kovy nepřímé metody např. geochemické archívy.

Pro studium historického znečištění olovem (Pb) byly na vybraných lokalitách v České republice studovány rašelinné profily a dřevní letokruhy. Celkem bylo zkoumáno 12 rašelinných profilů a 33 dřevních jader (*Picea abies*) odebraných z okrajových oblastí České republiky s rozdílným historickým zatížením (Krušné hory – Novodomské rašelinště-ND, Jizerské hory – Bílá Smědá-BS, Šumava – Jezerní slat'-JS) a z historicky zatížené oblasti zpracováním Pb-Ag rud (Příbram-Brdy). V blízkosti Příbrami byly sledovány jak oblasti v okolí hřebene Brd (9 km východně od Pb metalurgické huti), tak i v těsné blízkosti metalurgické huti.

Pro posouzení možného zdroje kontaminace bylo využito izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Datování rašelinných profilů bylo provedeno metodou ^{210}Pb . Ve vzorcích rašelin byla dále sledována distribuce rtuti (Hg), síry (S), uhlíku (C) a magnetické susceptibilitu.

V rašelinných profilech byla na všech lokalitách zjištěna významná korelace mezi obsahy Pb a Hg. Zjištěné koncentrace Pb a Hg v rašelinách se však výrazně liší mezi jednotlivými lokalitami. Na lokalitách ze severu území a v okolí Příbrami jsou zjištěny výrazně vyšší obsahy (cca 3x) oproti lokalitě Šumava na jihu území ČR. Nejvyšší obsahy Pb byly zjištěny v rašelinných profilech v Brdské oblasti nedaleko Příbrami (10–554 mg.kg^{-1} , průměr 204.8 mg Pb kg^{-1}), v ND (46–392 mg.kg^{-1} , průměr 154.6 mg Pb kg^{-1}), na lokalitě BS (3.7–419 mg.kg^{-1} , průměr 140 mg.kg^{-1}). Oproti tomu obsahy Pb na lokalitě JS se pohybovaly v intervalu od 1 do 132 mg.kg^{-1} (průměr 48 mg.kg^{-1}). Podobný trend je patrný i u distribuce Hg (Brdy: 60–701 $\mu\text{g.kg}^{-1}$; ND: 50–750 $\mu\text{g.kg}^{-1}$; BS: 30–600 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, JS: 40–220 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Zjištěné vyšší obsahy Pb a Hg oproti neznečištěným oblastem Evropy poukazují na výrazné ovlivnění severních lokalit a lokality Příbramska průmyslovou činností.

Nejvyšší koncentrace Pb a Hg na severu území korelují s maximální magnetickou susceptibilitou, která je většinou způsobena emisemi magnetických částic ze spalování uhlí. Výraznému ovlivnění severních lokalit těžbou a následným spalováním uhlí odpovídá i nárůst obsahů S a vyšší izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

Podobné průběhy záznamu Pb na lokalitách lze sledovat i v letokruzích smrků. Nejvyšší obsahy Pb byly zjištěny v letokruzích v těsné blízkosti metalurgické huti Pb (až 60 mg.kg^{-1}). V oblasti Brd, (cca 9 km od Příbrami), obsahovaly letokruhy až 19 mg.kg^{-1} Pb. Rozdíl v obsazích Pb v letokruzích na lokalitě Příbram je dán především rozdílnou vzdáleností od huti a rozdílnou nadmořskou výškou. Na severních lokalitách se průměrné obsahy Pb v letokruzích pohybovaly kolem 3.7 mg.kg^{-1} (Krušné hory) a 2.2 mg.kg^{-1} (Jizerské hory). Nejméně Pb v letokruzích bylo zaznamenáno na šumavské lokalitě (0.9 mg.kg^{-1}).

Přestože byly sledovány rozdíly v obsazích Pb v letokruzích mezi jednotlivými lokalitami i mezi obsahy jednotlivých letokruhů na dané lokalitě, zůstává trend změn obsahů v rámci lokalit a letokruhů stejný. Vzhledem ke zjištěné variabilitě Pb v rámci jednoho stromu je však žádoucí využívat více než jednoho stromu ke sledování kontaminace prostředí.

V okrajových částech oba archívy dokumentují podobný průběh v imisích Pb s kulminací v 50. až 90. letech 20. století, který odpovídá vývoji emisí v ČR a v Evropě. V okolí Příbrami jak letokruhy, tak rašeliny odrážejí vývoj depozice Pb ovlivněné metalurgií Pb. Zaznamenaná maxima průběhů Pb během 70. let v letokruzích smrků odpovídají maximální produkci huti v polovině 70. let a maximálním emisím huti na začátku 70. let. V případě dvou rašelinných jader byla zjištěna těsná korelace s obsahy v letokruzích jak v těsné blízkosti huti, tak v oblasti Brd.

Při studiu depozičních toků (DR) zaznamenaných v rašelinách byla zjištěna významná korelace depozičních rychlostí Pb a Hg. Maximální depozice Pb a Hg v oblasti Brd byly sledovány mezi 60. a 80. lety 20. století ($281 \text{ mg Pb m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$; až $225 \text{ } \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$) a odrážejí vývoj produkce i vývoj emisí Příbramské hutě. V oblasti „Černého trojúhelníku“ byla zjištěna maxima depozic v období 50. až 90. let 20. století s hodnotami DR Pb kolem $40 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ (ND: $106 \text{ } \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$; BS: $90 \text{ } \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$). V 60. letech 20. století byla na jihu území zjištěna 2×nižší maximální depozice oproti severním lokalitám (DR Pb kolem $15 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ a DR Hg $43 \text{ } \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$).

Zatímco obsahy Pb v letokruzích a rašelinách odpovídají poklesu obsahů Pb v emisích od 90. let 20. století na území ČR a Evropy, je možné v nejmladších částech rašelinných profilů (živé části rašeliníků) sledovat nárůst depozičních rychlostí Pb a především DR Hg. Oproti rašeliništím v západní a severní Evropě jsou zjištěné depozice Hg v nejmladších částech rašelin přibližně 2x vyšší. Nárůst DR v povrchové vrstvě může poukazovat na skutečný nárůst emisí Hg a Pb v centrální Evropě či může být ovlivněn jinými faktory, které způsobují nadhodnocení DR.

Při studiu izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl sledován podobný trend v zastoupení jednotlivých zdrojů, avšak oba archívy se liší v dílčích událostech. Kolem 70. let 20. století je možné v rašelinných profilech sledovat pokles izotopových poměrů, avšak oproti západní Evropě je pokles méně výrazný. Převládající izotopové poměry poukazují na ovlivnění Pb těžbou a spalováním uhlí, zpracováním rud a průmyslovou činností. Pouze na jihu území je patrné výrazné ovlivnění spalováním olovnatých benzínů. Izotopové složení Pb v letokruzích a rašelinách v okolí Příbrami je ovlivněno zejména emisemi příbramské metalurgie. Rozdílné události v průběhu izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ odrážejí rozdílný charakter obou archívů a odlišné procesy vstupu sloučenin Pb do těchto archívů.

Rašelinné profily a dřevní letokruhy se rámcově shodují v průběhu množství a charakteru převažujícího zdroje deponovaného Pb. Dílčí rozdíly záznamů pravděpodobně vyplývají jednak z delšího časového úseku, který v sobě jednotlivé segmenty rašelin zachycují, možných chyb při modelovém určení stáří částí jednotlivých rašelinných jader, ale i z možných rozdílů ve způsobu depozice, akumulace a příjmu Pb do rašelin a na povrch studovaných smrků. Dřevní letokruhy ve svém složení odrážejí změny složení okolního prostředí zejména vlivem atmosférické depozice, ale mohou být ovlivněny změnami v půdním chemismu, forem látek přítomných v míze a následně jejich schopnosti radiálně migrovat dřevní hmotou.

SUMMARY

The environment polluted by toxic metals is currently one of the most topical subjects studied in a great many countries. Toxic metals and their forms are studied primarily because of their negative impact on the environment and also on human health. In the territory of the Czech Republic, direct measurements of the concentrations of these substances are available only for a limited time period. Consequently, indirect methods, such as geochemical archives, are used to determine the historical environmental burdens from these metals.

Historical lead concentrations (Pb) were studied on peat bog profiles and tree rings in selected localities in the Czech Republic. Altogether 12 peat bog profiles and 33 wood cores (*Picea abies*) were studied, in the border territories of the Czech Republic with different historical burdens (Krušné Hory – Novodomské rašeliniště - ND, Jizerské hory – Bílá Smědá - BS, Šumava – Jezerní slat - JS), and in a historically burdened area polluted by processing of Pb-Ag ores (Příbram-Brdy). In the vicinity of Příbram, areas around the Brdy ridge (9 km east of the Pb metallurgical works) as well as in the immediate vicinity of the metallurgical works.

We used the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios to assess the possible sources of contamination. Dating of peat bog profiles was performed using the ^{210}Pb method. The distribution of Hg, S, C and the magnetic susceptibility were also studied in the peat bog samples.

A significant correlation between the contents of Pb and Hg in the peat bog profiles was observed in all the locations. However, the concentrations of Pb and Hg found in peat bogs appear to be significantly different in each location. The contents mentioned above were very different (approximately 3×) from all the other locations in the territories in the north and in the vicinity of Příbram, compared to the territory in Šumava in Southern Bohemia. The highest content of Pb was determined in peat bog profiles of the Brdy area near Příbram (10–554 mg.kg⁻¹, mean 204.8 mg Pb kg⁻¹), in ND (46–392 mg.kg⁻¹, mean 154.6 mg Pb kg⁻¹), and in the area of BS (3.7–419 mg.kg⁻¹, mean 140 mg.kg⁻¹). In comparison, the contents of Pb in the territory of JS ranged in the interval of 1 to 132 mg.kg⁻¹ (mean 48 mg.kg⁻¹). A similar trend was observed in the distribution of Hg (Brdy: 60–701 µg.kg⁻¹; ND: 50–750 µg.kg⁻¹; BS: 30–600 µg.kg⁻¹, JS: 40–220 µg.kg⁻¹). The higher contents of Pb and Hg detected in the polluted areas listed above, unlike other polluted areas in Europe, point toward the strong influence of industrial activity on the northern territories and the territory of Příbram.

The highest concentration of Pb and Hg in the northern territories is correlated with the maximum magnetic susceptibility, in most cases caused by emissions of magnetic particles in coal-burning processes. The influence of mining and other burning of coal is significant in the northern territories and is subsequently visible in an increase in the content of S and higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios.

Similar processes of recording Pb contents were observed in tree rings in the studied territories. The highest content of Pb was observed in tree rings located in close proximity to the Pb metallurgical works (up to 60 mg.kg⁻¹). The differences in Pb contents in the vicinity of Příbram are to a major degree determined by different distances from the works as well as different altitudes. In the northern territories, the average Pb contents in tree rings varied from approximately 3.7 mg.kg⁻¹ (Krušné hory) to 2.2 mg.kg⁻¹ (Jizerské hory). The lowest content of Pb in tree rings was found in Šumava (0.9 mg.kg⁻¹).

Although differences were observed in the Pb contents in tree rings at different locations, as well as in the contents of particular tree rings in a single location, the trend in changes in the Pb content in the localities and tree rings remains the same.

Because of the observed variability in Pb contents in a single tree, it is necessary to use more than one tree when carrying out observations of environmental contamination.

In the border territories, both archives document a similar process in air pollution by Pb, with culmination between the 1950's and the 1990's, which is correlated with trends in emissions in the Czech Republic and Europe. In the area surrounding Příbram, both tree rings and peat bogs reflect trends in the deposition of Pb influenced by Pb metallurgy. The maximum values recorded during the 1970's in spruce tree rings are directly correlated with a high peak in metallurgy production and high peak in emissions from the smelter at the beginnings of the 1970's. A close correlation was found between two peat bog cores and contents in tree rings both near the smelter and in the area around Brdy.

A significant correlation of the deposition rates (DR) of Pb and Hg was observed while studying the deposition fluxes recorded in peat bogs. The maximum deposition of Pb and Hg in the Brdy area was recorded between the 1960's and 1980's ($281 \text{ mg Pb m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; up to $225 \text{ } \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). This reflects trends in production as well as in emissions at the Příbram metal works. The maximum deposition rates occurred in the area of the "Black Triangle" between the 1950's and 1990's, with DR Pb values of approx. $40 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. (ND: $106 \text{ } \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; BS: $90 \text{ } \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). In the 1960's, the maximum deposition in the southern territories was only half that in the northern territories (DR Pb approx. $15 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ and $43 \text{ } \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$).

While the content of Pb in tree rings and peat bogs is correlated with a decline in the Pb content in emissions since the 1990's, an increase in the deposition rates of Pb, and DR Hg in particular can be observed in the youngest parts of the peat bog profiles (the live parts of the peat bogs). Compared to peat bogs in Western and Northern Europe, the depositions of Hg are approximately twice as high in the youngest parts of peat bogs. The increase in DR in the surface layer could point to a real increase in Hg and Pb emissions in Central Europe, or could be influenced by other factors, which cause the DR to be overestimated.

A similar trend was observed in the isotopic ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for the individual sources, but the two archives differ in individual events. In the 1970's it can be observed that isotopic ratios decline in the peat bog profiles; however, the decline is less significant compared to Western Europe. The prevailing isotopic ratios point to the influence of Pb mining and coal burning, ore metallurgy and industrial activity. A significant influence from the combustion of leaded petrol is apparent only in the southern territories. The isotopic composition of Pb in tree rings and peat bogs in the vicinity of Příbram is influenced mostly by emissions from the Příbram smelter. Different events affecting the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratio reflect the different characters of the two archives and diverse processes of entry of Pb compounds into the archives.

The peat bog profiles and tree rings generally coincide with changes in the amount and character of the prevailing source of the deposited Pb. The individual differences in the records probably result from the longer time period over which the individual segments of peat bogs collect and record deposition, possible errors in the model definition of the ages of individual peat bog cores, and also from possible differences in the mean deposition, accumulation, and intake of Pb into the peat bogs and onto the surfaces of the studied spruce trees. The tree rings and their compositions reflect changes in the composition of the surrounding environment mainly with the influence of atmospheric deposition, but could also be influenced by changes in the soil chemistry, forms of substances present in the tree sap and subsequently their ability to migrate radially through the tree ring mass.

OBSAH

1.	ÚVOD	1
1.1	<i>Olovo v prostředí</i>	1
1.2	<i>Využití stabilních izotopů Pb</i>	4
1.3	<i>Rtuť v prostředí</i>	6
1.4	<i>Využití rašelin jako geochemického archívu</i>	7
1.5	<i>Dřevní letokruhy</i>	9
1.5.1	Letokruhy jako archív Pb.....	9
1.5.2	Vstup prvků do letokruhů	9
1.5.3	Mobilita prvků v dřevní hmotě	13
1.6	<i>Cíle práce</i>	14
2.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	15
2.1	<i>Studované lokality</i>	15
2.1.1	Krušné hory - Novodomské rašeliniště (ND)	16
2.1.2	Jizerské hory- Bílá Smědá (BS).....	16
2.1.3	Šumava – Jezerní slat' (JS).....	17
2.1.4	Oblast Příbramska– Brdy.....	18
2.2	<i>Odběr a příprava vzorků</i>	19
2.2.1	Rašelinná jádra.....	19
2.2.2	Dendrologická jádra – dřevní letokruhy	22
2.3	<i>Analýza roztoků</i>	23
3.	VÝSLEDKY A DISKUZE	24
3.1	<i>Srovnání letokruhů a rašelin jako geochemických archívů Pb v okrajových částech České republiky a sledování distribuce Hg v rašelinách</i>	24
3.1.1	Výsledky	24
3.1.2	Diskuze	33
3.2	<i>Sledování distribuce Pb, Hg v rašelinných profilech a srovnání Pb v letokruzích stromů v silně zatížené oblasti zpracováním olova (Příbram)</i>	60
3.2.1	Výsledky	60
3.2.2	Diskuze	64
4.	ZÁVĚR	70
5.	REFERENCE.....	73
6.	PŘÍLOHY	91

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I

Zuna M., Mihaljevič M., Šebek O., Ettler V., Handley M., Navrátil T., Goliáš V., 2011. Recent lead deposition trends in the Czech Republic as recorded by peat bogs and tree rings. *Atmos. Environ.* 45, 4950-4958.

Příloha II

Zuna M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., 2012. Mercury accumulation in peatbogs at Czech sites with contrasting pollution histories. *Sci. Total. Environ.* 424, 322-330.

Příloha III

Mihaljevič M., **Zuna M.**, Ettler V., Šebek O., Strnad L., Goliáš V., 2006. Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Sci. Total. Environ.* 372, 334-344.

Příloha IV

Mihaljevič M., **Zuna M.**, Ettler V., Chrástný V., Šebek O., Strnad L., Kyncl T., 2008. A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. *Water Air Soil Pollut.* 188, 311-321.

Příloha V

Ettler V., Navrátil T., Mihaljevič M., Rohovec J., **Zuna M.**, Šebek O., Strnad L., Hojdová M., 2008. Mercury deposition/accumulation rates in the vicinity of a lead smelter as recorded by a peat deposit. *Atmos. Environ.* 42, 5968-5977.

1. ÚVOD

1.1 Olovo v prostředí

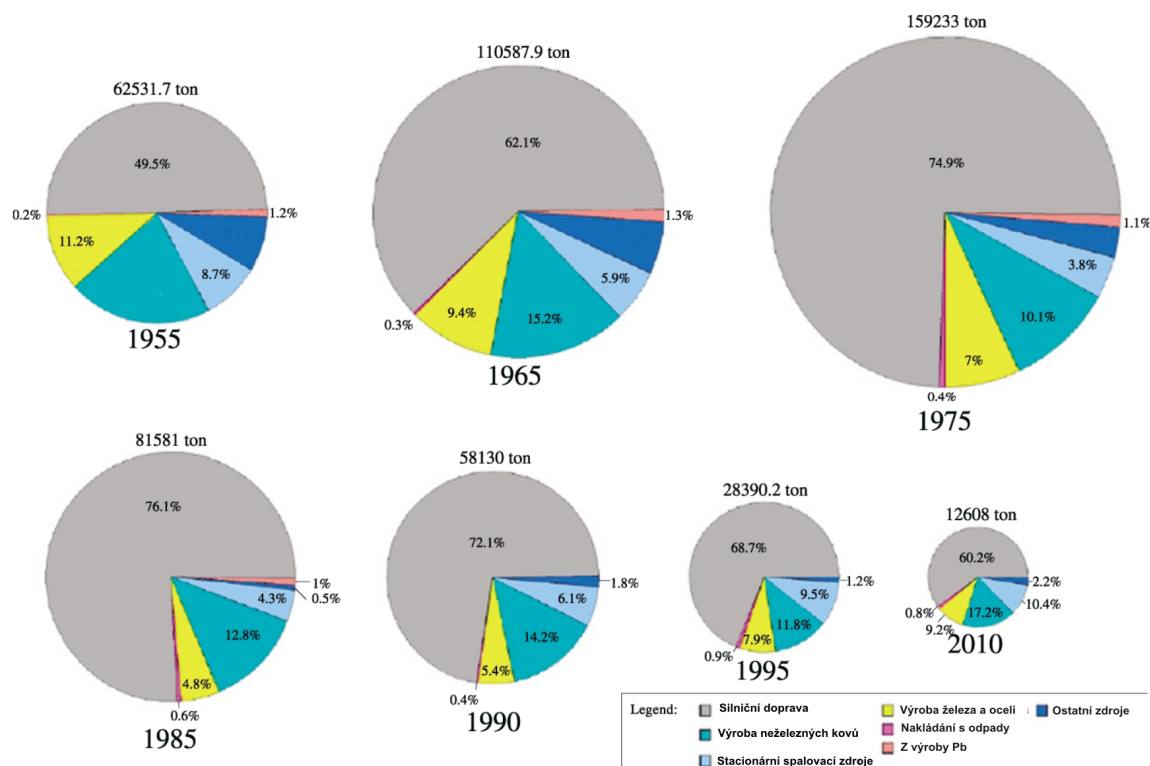
Těžké kovy se studují především kvůli možné, či prokázané toxicitě na živé organismy. Mezi hlavní a nejvíce zkoumané těžké kovy patří především olovo (Pb) a rtuť (Hg). Chování těžkých kovů v rašelině, sedimentu, půdě a vodě závisí především na vlastnostech daného kovu a na fyzikálních, chemických a biologických vlastnostech prostředí.

Olovo náleží mezi globální kontaminanty, jejichž biogeochemický cyklus byl významně ovlivněn lidskou činností. Olovo je jedním z nejrozšířenějších antropogenních polutantů v přírodě, přítomný v mnohých prostředích na zemi, ve vzduchu, v půdě, vodě i v organismech. Přírozený biogeochemický cyklus je významně ovlivněn antropogenní činností, jako je těžba a zpracování rud, chemický průmysl, používání olovnatých benzínů, spalování fosilních paliv (benzín, nafta, olej), spalování uhlí v tepelných elektrárnách, spalování komunálního odpadu a používání minerálních hnojiv a kalů. Všechny tyto složky vedou k rozšíření kontaminace Pb do okolního prostředí (např. Swaine, 1990; Mastalerz a Drobizniak et al., 2007; Weiss et al., 1999; Komárek et al., 2008; Dolgoplova et al., 2006). Uvádí se, že více jak 2/3 olova obsaženého v biosféře je antropogenního původu (Vile et al., 2000; Nriagu, 1989). Celkové znečištění atmosféry Pb je $332 \times 10^9 \text{ g.rok}^{-1}$, zatímco přírodní emise jsou pouze $12 \times 10^9 \text{ g.rok}^{-1}$. Ze všech znečišťujících kovů má Pb nejvyšší poměr globálního antropogenního znečištění ve srovnání s globálními přírodními toky (Weiss et al., 1999). Olovo se v ovzduší váže na částice, které mohou cestovat v atmosféře na velké vzdálenosti a ovlivnit tak nejen lokální, ale i vzdálené oblasti (Rosman et al., 1994; Akeredolu et al., 1994).

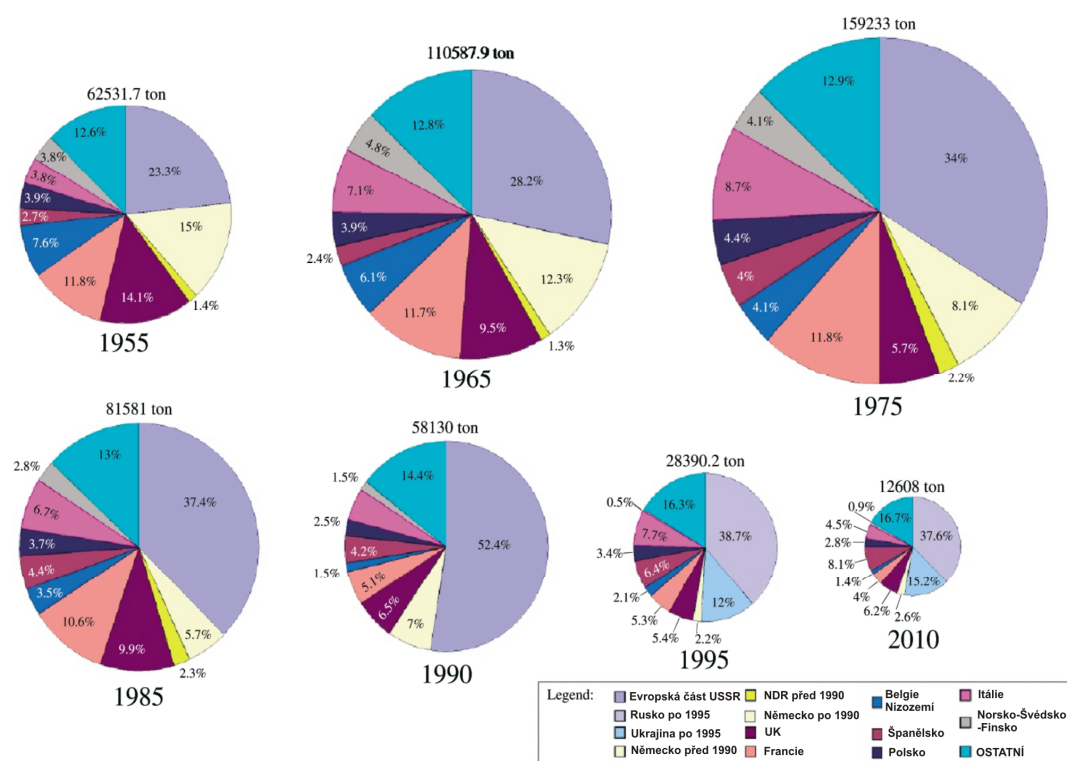
Část Pb se mobilizuje během přírodních procesů erozí geomateriálů obsahujících Pb, požáry biomasy, biologickými procesy, vulkanickou činností a tvorbou mořského spreje (např. Echalar et al., 1995; Nriagu a Pacyna, 1988; Nriagu, 1989; Weiss et al., 1999). Průměrné zastoupení Pb v zemské kůře se pohybuje kolem 16 mg.kg^{-1} (Weiss et al., 2002).

Emise Pb nejen v Evropě, ale i v globálním hledisku byly nejvyšší mezi 50. – 80. lety 20. století především vlivem použití jeho sloučenin jako aditiv benzínu (Weiss et al., 1999; Storch et al., 2003). Na Obr. 1 můžeme pozorovat odhad vývoje emisí v Evropě a procentuální zastoupení jednotlivých zdrojů (Pacyna a Pacyna, 2000 in Storch et al., 2003). Z obrázku je patrné, že nejvyšší emise v Evropě byly během 70. let a 80. let. Hlavním zdrojem emisí byla automobilová doprava, která vyprodukovala přibližně 75 % emisí Pb.

Vliv jednotlivých zemí na atmosférické emise Pb je znázorněn na Obr. 2. Z dat je patrné, že mezi hlavní emitenty Pb na území Evropy během 70. a 80. let patřil bývalý SSSR (Rusko), který byl zodpovědný za více jak 35 % evropských emisí, dále Ukrajina (~13 %) a Francie (~11 %). Výsledky jsou v dobré shodě s výsledky zjištěnými při studiu atmosférických toků Pb v arktické oblasti na přelomu roku 1979. Tehdy regiony východní Evropy (42–54 %), Sovětský svaz (Rusko) (21–39 %) a západní Evropa (7–34 %) způsobovaly nejvyšší toky Pb do arktických oblastí (Akeredolu et al., 1994).

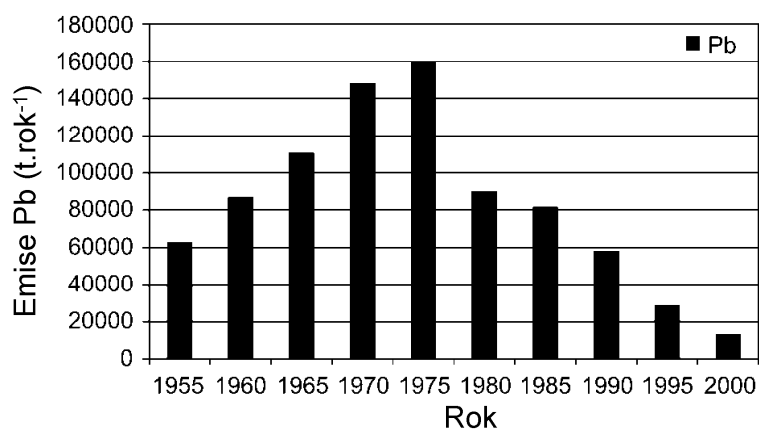


Obr. 1 Expertní odhad vývoje emisí v Evropě a procentuální zastoupení jednotlivých zdrojů v jednotlivých letech (Pacyna a Pacyna, 2000 in Storch et al., 2003).



Obr. 2 Procentuální zastoupení vlivu jednotlivých zemí na celkových odhadovaných emisích Pb v Evropě (Pacyna a Pacyna, 2000 in Storch et al., 2003).

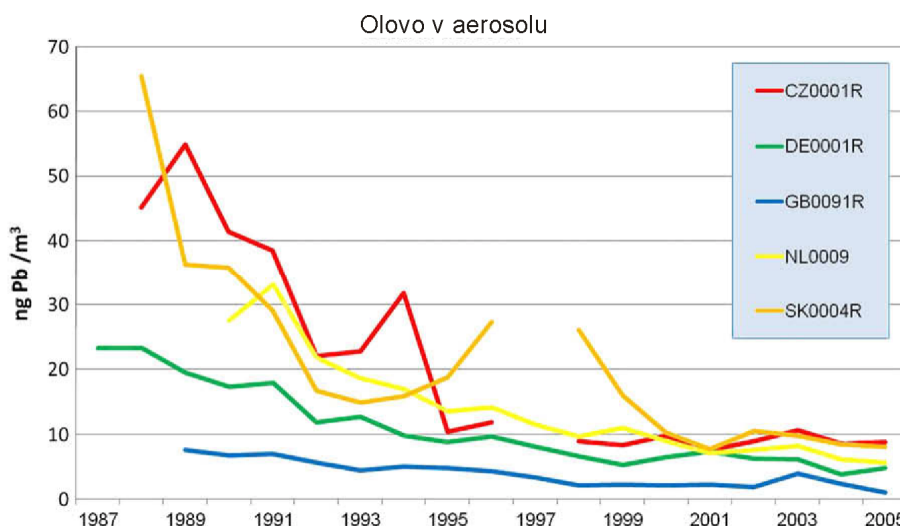
Od 80. let 20. století můžeme pozorovat pokles emisí a depozice Pb na celé řadě lokalit (Berg et al., 2008; Storch et al., 2003). Pokles emisí na území Evropy je znázorněn na Obr. 3.



Obr. 3 Vývoj emisí Pb v Evropě (upraveno z Berg et al., 2008).

V minulých třech dekádách emise Pb klesaly díky ukončení používání olovnatého benzínu (Storch et al., 2003) a také zlepšení standardů průmyslových emisí (Nriagu, 1998). Během období let 1980–1985 došlo ke snížení emisí v Evropě o 10 %. Od roku 1985 do roku 1990 se emise v Evropě snížily o 29 % a v Norsku o 67 % (1982–1987). Tyto změny přímo souvisely především se změnami v regulaci v použití přídatných látek Pb do automobilových benzínů.

Pacyna et al. (2009) při srovnání obsahů Pb v ovzduší, pozorovali mezi lety 1987 a 2005 pokles obsahů Pb v ovzduší na všech 5 lokalitách (Obr. 4). Zajímavým zjištěním je skutečnost, že obsahy Pb v aerosolu byly nejvyšší na území ČR.



Obr. 4 Změna koncentrace Pb v aerosolu na vybraných stanicích v Evropě (Česká republika - CZ, Německo - DE, Velká Británie - GB, Nizozemí - NL, Slovensko - SK) od roku 1987 do 2005 (v ng.m⁻³) (upraveno z Pacyna et al., 2009).

Ve střední Evropě současně dochází k poklesu antropogenních emisí SO₂ a NO_x, způsobených zlepšením zachytu emisí SO₂, poklesem výroby energie, restrukturalizaci jejich zdrojů a změny v používání paliv (Kopáček a Veselý, 2005).

1.2 Využití stabilních izotopů Pb

Stabilní izotopy olova se používají jako užitečný stopovač pro zjištění původu Pb, kdy různé látky v přírodě mají svůj charakteristický izotopový otisk. Olovo se v přírodě vyskytuje ve čtyřech stabilních izotopech ^{204}Pb (1.4 %), ^{206}Pb (24.1 %), ^{207}Pb (22.1 %) a ^{208}Pb (52.3 %). V geochemii životního prostředí se nejčastěji používá poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, protože může být stanoven velmi přesně a vykazuje velkou variabilitu mezi rezervoáry (Maring a Settle, 1987).

Izotopy olova ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb jako produkty rozpadu ^{238}U , ^{235}U a ^{232}Th mají odlišné zastoupení v geomateriálech v závislosti na jejich stáří, složení mateřského rezervoáru a způsobu oddělení Pb, Th a U od tohoto rezervoáru (např. Komárek et al., 2008). Stanovení poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ umožňuje rozlišit otisky rudního, litogenního, či Pb pocházejícího z těžby a zpracování uhlí, případně jejich kombinaci v environmentálních vzorcích.

Po depozici olova do půdy, sedimentu, rašeliny atd., dochází k mísení olova z různých zdrojů jak mezi sebou, tak s přirozenými přírodními obsahy olova. Každý zdroj má své specifické izotopové signatury založené na původu materiálu, které odrážejí izotopové poměry mateřské rudy (Monna et al., 1997).

Mezi základní zdroje znečištění Pb patří těžba a zpracování Ag-Pb rud. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ světových ložisek jsou značně rozdílné a pohybují se od 1.03 (Broken Hill, Austrálie) (Monna et al., 1997) až po 1.33 (Mississippi Valley, USA) (Shiharata et al., 1980). Novák et al. (2003) uvádějí hodnoty poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ českých a saských Ag-Pb rud 1.172 ± 0.02 a 2.454, navzájem. Nižší hodnoty poměru Ag-Pb rud byly zjištěny na největší Ag-Pb CZ lokalitě Příbram ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.164$) (Ettler et al., 2004, 2006). Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ galenitu z Oloví (Pb-ložisko) byly zjištěny kolem 1.174 (Legierski a Vaněček, 1967).

Přirozený poměr olova $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve střední a západní Evropě dosahuje hodnot od 1.19 do 1.21. Izotopové složení Pb v archívech z roku kolem 1800 mají již nižší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ kolem 1.168 – 1.178, což dokazuje, že obsah Pb v prostředí byl již více ovlivněn lidskou činností (např. tavením rud) před průmyslovou revolucí (Shotyk et al., 1998). Predindustriální poměry však mohou dosahovat i nižších hodnot a mohou být způsobeny přírodními procesy jako např. vulkanickou činností, kdy poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dosahuje hodnoty kolem 1.16 (Kylander et al., 2010). Je proto velmi komplikované a složité používat směšovací modely výpočtu zdroje kontaminace uvedené např. Komárek et al. (2008), neboť při započtení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.20$ nebo vyšší (přírodní poměr), může vést k podcenění přírodního příspěvku k atmosférickému Pb (Kylander et al., 2010).

Na počátku 20. století je izotopové složení více radiogenní ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.17$). Tento poměr je uváděn, jako typický poměr pro antropogenní zdroje na severní polokouli a je označen jako „antropogenní poměr“. Tento izotopový poměr odpovídá emisím Pb z průmyslových zdrojů a těžby uhlí (Monna et al., 1999). Při studiu poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v uhlí ČR byly naměřeny poměry 1.190 vs. 2.465. Jako nejnižší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ uhlí v ČR lze brát nad 1.17 (černé uhlí). Emise z uhlí na našem území mají v atmosférickém aerosolu vyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ kolem 1.15 ve srovnání se západní Evropou, kde se poměry pohybují kolem 1.10. Mihaljevič et al. (2009) uvádějí poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v hnědém uhlí ČR v intervalu 1.172–1.548, avšak převažující poměr v hnědém uhlí se pohybuje mezi 1.18–1.19. Dalším velkým zdrojem kromě těžby bylo a je spalování

uhlí v tepelných elektrárnách ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.17\text{--}1.19$; Novák et al., 2003). Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v polském uhlí se pohybuje kolem 1.177 (Farmer et al., 1999).

Během posledních 50 let k těmto zdrojům přibyly emise Pb ze spalování olovnatého benzínu (Hansmann a Köppel, 2000; Weiss et al., 1999a,b; Farmer et al., 2002 aj.). Olovnaté benzíny s poměry v rozmezí od 1.06 do 1.12 (Monna et al., 1997; Hopper et al., 1991) způsobují pokles poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atmosférického znečištění v západní Evropě (Weiss et al., 1999). Historické hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v olovnatém benzínu nejsou přesně dokumentované, je však možné konstatovat, že benzín v centrální a východní Evropě vykazuje v minulosti vyšší poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ izotopů cca 1.13 oproti západní Evropě (směs Pb z Německa, Sovětského svazu a západu) (Novák et al., 2003). Polský benzín v roce 1988 obsahoval Pb o poměrech $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.174 \pm 0.005$, oproti tomu např. ve Vídni poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dosahovaly hodnoty 1.111 ± 0.005 (Hopper et al., 1991). Podobně vyšší izotopové poměry v benzínu ($\sim 1.165 \pm 0.016$) na území Polska uvádějí i Barton et al. (2000). Vyšší izotopické poměry byly zjištěny také ve vzorcích aerosolů z Kanady. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ Kanadského olovnatého benzínu během 80. let se pohyboval kolem 1.16 (Sturges a Barrie, 1987) a v aerosolech USA během 80. let 20. století s poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.19\text{--}1.21$ (Church et al., 1990). Vyšší poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve vzorcích ze Severní Ameriky mohou být způsobeny používáním olovených rud typu Mississippi Vallye, které mají tento poměr vlivem přínosu uranu do ložiska mnohem větší, než standardní prekambriická a paleozoická ložiska Pb s poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.22$ (Weiss et al., 2002; Shiharata et al., 1980).

Mezi zdroje Pb v okolí Příbrami s typickými izotopickými otisky náleží: horniny kambrického podloží ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.201\text{--}1.22$), galenit těžený v příbramském rudním revíru ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.164$), historické a recentní produkty Pb metalurgie ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.164\text{--}1.165$), prach z provozů zpracovávajících Pb suroviny a rezidua ze zpracování rudy ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.167$), prach z provozů zpracovávajících Pb akumulátory ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.77$) (Ettler et al., 2004; Ettler et al., 2006).

Využití izotopů olova jako stopovače kontaminace prostředí antropogenní činností se využívá již více jak 30. let (Chow, 1970). Z výsledků poslední doby se však zdá, že izotopové poměry mohou být kromě antropogenních emisí významně ovlivněny přírodními procesy (např. zvětrávání, lokální geologie) (Reimann et al., 2011), přírodními zdroji (např. vulkanická činnost) či regionálními klimatickými změnami (Kylander et al., 2010; Reimann et al., 2011). Někteří autoři (Reimann et al., 2008; Sucharová et al., 2011) poukazují na možnost ovlivnění izotopových poměrů Pb v půdách biochemickými procesy. Je proto velmi důležité studovat poměry v jednotlivých materiálech, abychom mohli účinněji odlišit přírodní pozadí jednotlivých materiálů od antropogenních vlivů.

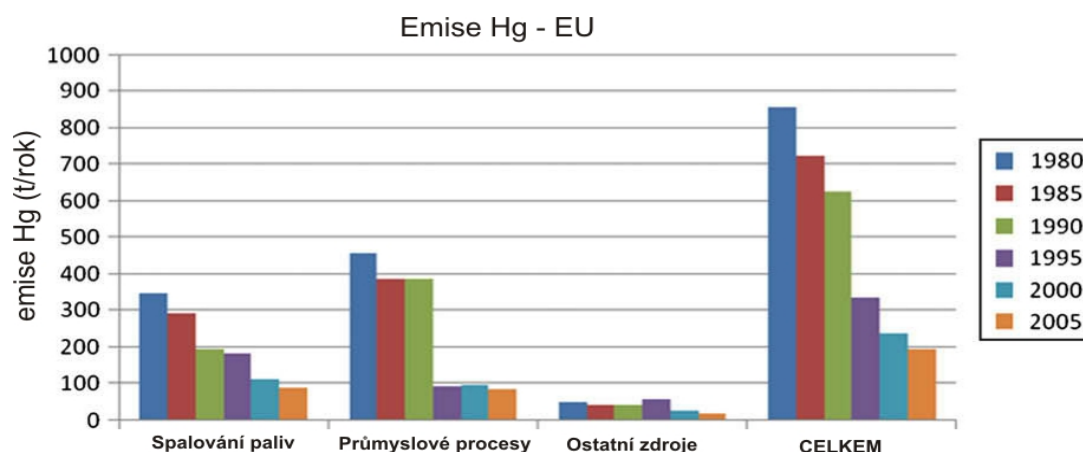
1.3 Rtuť v prostředí

Rtuť patří vzhledem ke své toxicitě a vysokému bioakumulačnímu potenciálu mezi nejsledovanější těžké kovy v prostředí a zabývá se jí celá řada prací (např. Biester et al., 1999; Shotyk et al., 2003; Coggins et al., 2006; Ettler et al., 2008 aj.)

Vlastnosti Hg jako jsou toxicita, bioakumulace, mobilita atd., tedy i její chování v prostředí, závisí především na její speciaci. Například alkylované formy Hg jsou řádově toxičtější, mobilnější a mají vyšší bioakumulační schopnost než anorganické formy Hg (Han et al., 2003).

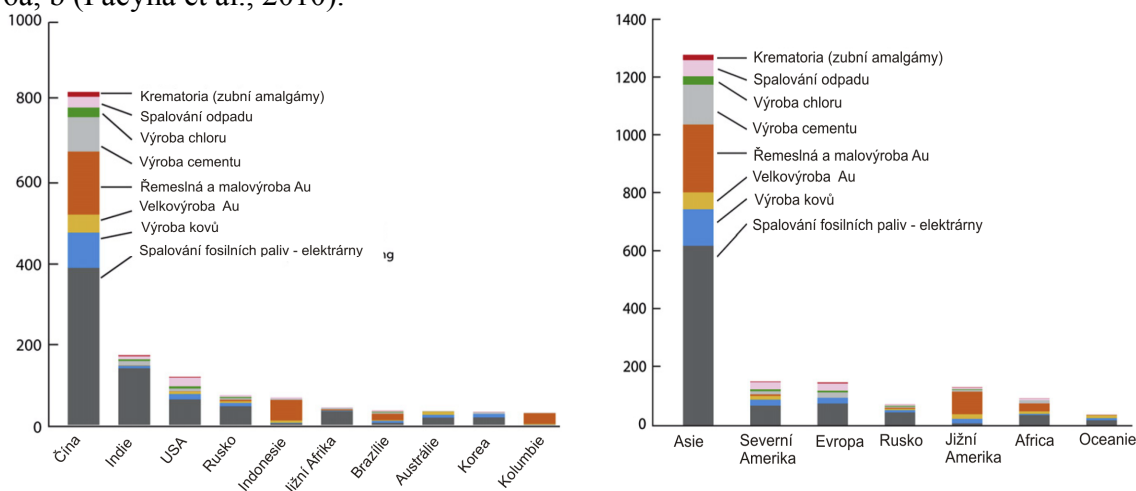
Rtuť vstupuje do životního prostředí jak z přírodních, tak antropogenních zdrojů (Givelet et al., 2003; Franzen et al., 2004; Pacyna et al., 2006a). Někteří autoři odhadují, že 70–80 % atmosférického toku Hg může pocházet z antropogenních zdrojů a asi 50 % antropogenní Hg vstupuje do globálního cyklu (Mason et al., 1994). Hlavní formy Hg obsažené v antropogenních emisích závisí především na zdroji emisí (Lindqvist et al., 1991). Rtuť je v atmosféře transportována především v plynné fázi $\text{Hg}^{(0)}$ s dobou setrvání kolem 1 až 2 let, zatímco Pb v podobě sloučenin je transportováno jako aerosol s dobou setrvání přibližně jednoho týdne (Hutchinson a Meema, 1987).

Mezi hlavní zdroje antropogenního znečištění Hg patří především 1) spalování fosilních paliv, zejména uhlí 2) průmyslové procesy jako je výroba cementu, železa a oceli, neželezných kovů, emise z těžby či, chemického průmyslu (používajících Hg jako elektrody při elektrolýze NaCl), spalování uhlí, odpadů a dalších lidských aktivit např. vehikulární emise (Kolker et al., 2006; Glodek a Pacyna, 2009; Biester et al., 1999; Suchara a Sucharová, 2008; Chiaradia a Cupelin, 2000; Pacyna et al., 2009). Celosvětově více jak 2/3 z celkových antropogenních emisí pocházejí ze spalování fosilních paliv (2190 tun Hg v roce 2000), především při spalování uhlí (Pacyna et al., 2006a). Nejvyšší antropogenní emise Hg v Evropě byly zaznamenány během 70. a 80. letech. Následně dochází k poklesu emisí Hg do atmosféry. Změny v atmosférických emisích Hg jednotlivých zdrojů v Evropě a jejich množství (1980-2005) jsou znázorněny na Obr. 5.



Obr. 5 Změna atmosférické emise Hg v Evropě v letech 1980 až 2005 (t.rok^{-1}) (upraveno z Pacyna et al., 2009).

Hlavními světovými producenty emisí Hg (v roce 2005) byly Čína, Indie, USA, Rusko. Světově patří Asie mezi hlavní znečišťovatele atmosféry antropogenními emisemi Hg (Obr. 6a, b (Pacyna et al., 2010)).



Obr. 6 a) Emise Hg (tun) do ovzduší v roce 2005 z antropogenních zdrojů v 10 zemích s nejvyššími emisemi Hg (upraveno z Pacyna et al., 2010).

b) Globální antropogenní emise Hg (tun) do ovzduší v roce 2005 z rozdílných kontinentů (upraveno z Pacyna et al., 2010).

Mezi hlavní přírodní zdroje Hg můžeme zařadit především vulkanickou činnost, mořský aerosol a lesní požáry (Nriagu, 1989; Navrátil et al., 2009). Mezi další procesy ovlivňující chování Hg náleží zvětrávání hornin (uvolňování Hg) (Franzen et al., 2004). Může také docházet k volatizaci Hg z různých prostředí (z půdy, sedimentů, ledu aj.) (např. Schröder et al., 1989).

Rtut' vytváří v prostředí rašeliníšť stabilní komplexy s huminovými kyselinami s přednostní vazbou na redukované formy síry. Podobně jako je intenzivní vazba na thiolové a disulfidické funkční skupiny a sirovodík, je významná vazba na karboxylové a fenolické funkční skupiny (Xia et al., 1999).

Některé práce poukazují na změny v obsazích Hg a akumulčních poměrech Hg v závislosti na dané lokalitě, klimatických podmínkách či v závislosti na antropogenních či přírodních zdrojích (např. Cortizas et al., 2007; Rydberg et al., 2010). Zvýšené obsahy a depozice rtuti v rašelinách jsou však často přisuzovány změnám atmosférické depozice Hg (např. Shotyk et al., 2003; Coggins et al., 2006; Ettler et al., 2008).

1.4 Využití rašelin jako geochemického archívu

Pro účelné studium biogeochemických procesů a látkových toků prvků je vhodné použít kombinaci adekvátních geochemických archívů se studiem stabilních izotopů Pb (Weiss et al., 1999; Komárek et al., 2008). Nejvhodnějšími archívy jsou např. ledovcová jádra (např. Bouchon et al., 1994; Rosman et al., 2000), které zobrazují nejširší časový záznam v globálním hledisku. Ledovcová jádra však mají velmi omezené výskyty. Proto se využívají i jiné dostupnější archívy jako herbářové vzorky, rašelinná jádra, jezerní sedimenty, dřevní letokruhy či korové kapsy aj. Každý archív je v závislosti na svém složení jinak vhodný pro sledovanou látku. Hlavní požadavky na geochemické archívy jsou především dostupnost a imobilita kontaminantu v daném archívu.

Pro studium historického zatížení prostředí se využívají jak vrchovištní (ombrotrofní), tak minerotrofní typy rašelin (Monna et al., 2004). Použití závisí na jejich dostupnosti ve zkoumaném území a na případné migraci sledovaného prvku v rašelinném profilu (Vile et

al., 1999; Urban et al., 1990). Ombrotrofní rašeliniště se v celé řadě studií (např. Bindler et al., 2004, 2004a; Farmer et al., 2005; Le Roux et al., 2004; De Vleeschouwer et al., 2009; Shotyk et al., 2003) využívají jako vhodné archívy pro studium distribuce prvků např. Pb. Vhodnost použití ombrotrofních rašelin vyplývá z jejich časového a prostorového rozšíření na severní polokouli a faktu, že látky v ombrotrofním rašeliništi pocházejí především z atmosférické (mokrý nebo suchý) depozice. Díky nízké mobilitě Pb v profilech a možnosti určení stáří vrstev rašeliny (či dřevních úlomků) je možné sledovat změny v trendech emisí kovů, posoudit vliv historické těžby (Baron et al., 2005) a určovat depoziční rychlosti kovů (např. Le Roux et al., 2005; Novák et al., 2008, Příloha IV).

Pro použití vrchovištního rašeliniště musí být splněny dvě základní podmínky. Zaprvé olovo musí být do rašeliniště dodáváno výhradně z atmosféry, aby nedocházelo k obohacování profilu z podloží nebo z podzemní vody. Zadruhé po depozici nesmí podléhat významné migraci vlivem difúze nebo advekce v kyselém, organicky bohatém, anoxickém prostředí, které je pro rašeliny typické (Shotyk et al., 1997).

Mobilita kovů v rašelinném profilu byla diskutována mnoha autory (např. Shotyk, 1997; Livett, 1988; Vile et al., 1999; Urban et al., 1990; Jones, 1987; Damman, 1978 aj.). Změny redoxních podmínek způsobené změnami výšek hladiny podzemní vody a vznik komplexů Pb s rozpuštěnými organickými látkami (DOC) v rašelinné vodě, mohou způsobovat částečnou mobilitu Pb a ^{210}Pb (Damman, 1978; Urban et al., 1990 etc.). Jiné studie naopak poukazují na velmi nízkou mobilitu nebo imobilitu Pb v rašelinných profilech (Livett, 1988; Vile et al., 1999; Shotyk et al., 1998; Weiss et al., 1999a; Shotbolt et al., 2007).

Mobilita nebo imobilita kovů v rašelinách je závislá na celé řadě faktorů, mezi které patří např. pH a Eh, kationtová výměnná kapacita (CEC), geochemické složení vody v rašelině, obsah organické hmoty, stupeň dekompozice rašeliny, obsah DOC (složeného z huminových a fulvo- kyselin), velikost částic, teplota, množství a chemismus srážek, kolísání hladiny vody, rostlinná společenstva na lokalitě atd. (Shotyk, 1988; Jordan et al., 1997; Urban et al., 1990; Ho a McKay, 1999; Moore, 1991, aj.).

Z mnoha prací vyplývá, že použití rašelinišť jako geochemických archívů, se zdá být užitečné a vhodné (Příloha III; Shotyk et al., 1998; Novák et al., 2003). Organická hmota rašelin má velkou schopnost akumulovat kovy, zejména Pb (Wieder, 1985). Účinnost mechu pro zachycování atmosférických částic je způsobena jejich porézní strukturou a vysokou kationtovou výměnnou kapacitou, a to i při nízkém pH. Rozkladem rašeliničku dochází k dalšímu zvyšování CEC především díky tvorbě vysokomolekulárních organických látek a zvýšení počtu funkčních skupin (především karboxylových), které váží kladně nabitý ionty kovů (Clymo, 1983). Dalším důvodem, proč se rašeliny využívají jako geochemické archívy, je v případě ombrotrofních rašelinišť to, že jsou z velké části dotovány atmosférickou depozicí, a tudíž odrážejí složení atmosféry v tomto časovém období (Weiss et al., 1999). Při použití minerotrofních rašelinišť (např. Baron et al., 2005; Monna et al., 2004; Příloha III) je třeba počítat s přínosem některých látek podzemní vodou nebo v suspenzi.

V případě některých prvků (např. Hg) však může dojít během humifikace k jejich mobilizaci nebo ztrátě z prostředí (Biester et al., 2003, 2007). Naopak jiné práce závislost obsahu Hg na stupni humifikace nepotvrzují a poukazují na zvýšené obsahy Hg ve slabě rozložené rašelině (Givélet et al., 2003). Další autoři uvádějí závislost obsahu Hg jak na botanickém složení rašeliny, tak i na stupni dekompozice a obsahu popela (Golovatskaya a Lyapina, 2009).

1.5 Dřevní letokruhy

1.5.1 Letokruhy jako archív Pb

Využití dřevních letokruhů jako geochemického archívu znečištění prostředí stopovými prvky je předmětem mnoha výzkumů (Watmough, 1999; Nabais et al., 1999; Watmough a Hutchinson, 2003; Hagemeyer a Schäfer, 1995; Watmough a Hutchinson, 1999 aj.). Přitom především izotopové složení Pb v dřevních letokruzích se využívá jako stopovač ke zjištění původu znečištění těžkými kovy a pochopení souvisejících biogeochemických procesů (Novák et al., 2010; Patrick a Farmer, 2006; Bindler et al., 2004). Zatímco z rašelin lze s řadou omezení odvodit depoziční rychlost Pb do prostředí (např. Vile et al., 2000; Le Roux et al., 2005; De Vleeschouwer et al., 2009), nelze to samé provést přímo na dřevních letokruzích.

Letokruhy stromů, které se používají jako archívy atmosférické depozice olova, mají oproti jiným archívům velkou výhodu. Jsou rozšířeny v mnoha prostředích. Často se nacházejí v bezprostřední blízkosti jak průmyslových oblastí (Eklund, 1995; Patrick a Farmer, 2006; Savard et al., 2006), tak naopak i v místech lidskou činností téměř nedotčených, kde je lze snadno odebrat (Fisher et al., 2002; Bindler et al., 2004). K dendrochemii se používá celá řada dřevin. Mezi vhodné dřeviny patří např. javor (Watmough a Hutchinson, 1996), ale i např. buk, jedle, dub a smrk (Fisher et al., 2002; Watmough, 1999; Bindler et al., 2004; Prohaska et al., 1998). Smrk (*spp Picea*) má vhodné vlastnosti vzhledem k propustnosti a vlhkosti jádrového dřeva, počtu letokruhů v běli (Cutter a Guyette, 1993) a značnému rozšíření v hospodářských lesích střední Evropy.

V některých studiích záznam Pb v letokruzích odpovídá emisím Pb či záznamům v jiných archívech (Guyette et al., 1991; Erklund, 1995; Watmough et al., 1997; Anderson et al., 2000; Lageard et al., 2008; Novák et al., 2010). Jiné práce při srovnání záznamu v letokruzích s ostatními archívy však poukazují, že dendrochemický záznam nemusí úplně odpovídat pouze depozičním trendům (Bindler et al., 2004). Letokruhy jsou v některých studiích považovány za poněkud nevhodný historický archív znečištění v oblastech bez významného lokálního zdroje znečištění (např. Bellis et al., 2002; Bindler et al., 2004; Patrick a Farmer, 2006). V oblastech s významným zdrojem znečištění dřevní letokruhy často dobře dokumentují obsah znečišťujících látek v atmosféře (Příloha IV; Guyette et al., 1991; Lageard et al., 2008; Aznar et al., 2008; Novák et al., 2010; Vaněk et al., 2011).

1.5.2 Vstup prvků do letokruhů

Sloučeniny kovů mohou do stromů vstupovat přes kořeny, kmen-kůru a listy/jehlice. O hlavním způsobu **příjmu kovů do letokruhů** probíhá v literatuře diskuze a není jasně prokázáno, jaká cesta převažuje. Ukazuje se, že vstup prvku do dřevní hmoty je kombinací celé řady možných způsobů (např. Lepp, 1975; Cutter a Guyette, 1993; Watmough, 1999; Anderson et al., 2000; Watmough a Hutchinson, 2003; Lageard et al., 2008).

Kořenový příjem

Kořenový příjem kovů je považován za hlavní cestu vstupu pro většinu prvků. Je však otázkou, zda rychlé změny úrovně depozice některých prvků jako např. Pb, by byly zjištěny v letokruzích stromů s převládajícím kořenovým vstupem, když jeho dostupnost v půdě je

zpravidla nízká (Watmough, 1999). Například u rychle rostoucích topolů (*Populus marilandica*) nebyl prokázán nárůst obsahů Pb v dřevní hmotě, přestože v půdě se vyskytovaly jeho vysoké obsahy (Lukaszewski et al., 1993). Lageard et al. (2008) zjistili velmi podobné obsahy Pb v letokruzích borovice lesní (*Pinus Sylvestris*. L.), přestože obsahy v půdě byly řádově rozdílné. Kromě toho, v případě převažujícího kořenového příjmu, je nutné počítat s možností prodlevy mezi depozicí kovu a jeho záznamem v letokruzích. Tato prodleva je způsobena zpomalením pohybu kovů do kořenů v důsledku adsorpce kovu na organickou hmotu a půdní částice, což má mimo jiné u některých kovů následek také na zpomalení jejich pohybu kmenem stromu (Hagemeyer, 1993; Momoshima a Bondietti, 1990). Savard et al. (2006) pozorovali velký příjem Pb z půdy, který se však projevil v letokruzích se 14 letým zpožděním.

Dostupnost kovů rostlinám z půdy je závislá zejména na jejich speciaci, pH půdy a půdního roztoku, dále na přítomnosti ligandů a rozpuštěné organické hmoty (Sauv'e, 2001). Vyšší dostupnost a vyšší kořenový příjem kovů včetně Pb rostlinou byl pozorován se snižujícím se pH (např. Bukata a Kyser, 2008; Watmough a Hutchinson, 2003). Hutchinson et al. (1998) zjistili velký nárůst obsahů některých stopových prvků v letokruzích po aplikaci hnojiv snižujících pH bez pozorovatelné změny v depozici prvků. Na vyšší kořenový příjem s poklesem pH půdy poukazují i Watmough a Hutchinson (1999, 2003). Vaněk et al. (2011) vysvětlují změny obsahu Pb v letokruzích změnami podílu výměnného Pb v půdách a změnami pH, které se projeví na kořenovém příjmu. Příjem esenciálních kovů probíhá především cestou kanálů a transportů v plazmatické membráně kořenů.

Kovy jsou důležité pro mnohé metabolické procesy. Celá řada kovů je však pro rostliny toxická, z tohoto důvodu mají rostliny vyvinutý systém regulace příjmu a distribuce kovů z kořenů do výhonků. Jakmile dojde k průniku kovů v kořenové membráně, existují mechanismy, které brání toxicitě kovu např. vazba na intracelulární ligandy (Gobran et al., 2001).

Za předpokladu existujícího koncentračního gradientu či iontové výměny mezi půdními částicemi a kořeny se prvky obsažené v půdě mohou pomocí půdní vody dostat na povrch kořenového systému. Koncentrační gradient pro difúzi může vznikat stálou absorpcí iontů kořeny. Pohyb prvků do kořenů probíhá pomocí aktivního transportu tj. vlivem koncentračního, elektrochemického gradientu nebo pasivní difúzí přes buněčné membrány (Fergusson, 1990).

U smrku jsou pro příjem živin a vody důležité dva různé typy kořenů: dlouhé kořeny a mykorhizní kořeny. Jejich význam pro příjem vody a živin se významně liší (Marschner et al., 1991). Příjem vody mykorhizními kořeny může být negativně ovlivněn houbovým pláštěm (Dieffenbach a Matzner, 2000) tak, že spíše než hmotnostním tokem, je hlavní transportní proces iontů do kořenů zajištěn difúzí. Příjem prvků do rostliny kořeny ovlivňují také vzájemné interakce mikroorganismů v rhizosféře, symbiotické houby a jiné např. metabolické procesy (Dieffenbach a Matzner, 2000).

Stopové kovy, které vstoupí kořeny, se pohybují xylémem v rámci transpiračního toku. Část iontů se může vázat elektrostatickými silami na záporně nabitě stěny xylému (Van de Geijn a Petit, 1979), což může vést ke zpomalení jejich transportu kmenem vzhůru. Množství a vzájemný poměr iontů zadržovaných v xylému závisí na náboji iontů a jejich poloměru, na počtu vazebných míst v xylému, a kompetici mezi ostatními nabitými částicemi v míze. Pohyb kovů xylémem je také ovlivněn komplexací s organickými molekulami. Nabité komplexy mohou být fixovány na buněčných stěnách, nenabité

komplexy se mohou pohybovat xylémem. Pohyb kovů xylémem připomíná pohyb iontů ionexovou kolonou, která zpožďuje půdní signál o několik měsíců nebo let (Momoshima a Bondietti, 1990).

Nekořenový příjem – Intercepce listy a difúze kůrou

Nekořenový příjem Pb nastává intercepčním zachytem polutantu korunou a následně příjmem pomocí listů nebo difúzí skrz kůru (Watmough, 1999). Možnost vstupu Pb do rostlinných buněk pomocí listů probíhá přes průduchy, povrchem listu nebo oběma způsoby.

Příjem kovů do rostlin pomocí listů je důležitý především během depozice aerosolových částic (Bowen, 1979). Watmough et al. (1999a) zjistili, že rozdíly během nekořenového příjmu mezi jednotlivými druhy dřevin nelze vyloučit. Množství kovu absorbované listy a translokované do dalších částí stromu se liší pro jednotlivé kovy a závisí na aplikované dávce. Při koncentracích kovů, které se vyskytují v dešťových srážkách, je translokace stopových kovů absorbovaných listovým pravděpodobně minimální, ale může být zvýšena v kyselých podmínkách, které se obvykle vyskytují v oblastech s průmyslovými exhalacemi obsahujícími kyseliny a kovy.

Záchyt a příjem polutantů listy závisí na sezónních vlivech (např. fotosyntéze) (Woo, 2010), ale i na vlastnostech listů daného druhu dřeviny. Robinson et al. (1998) předpokládají, že povrch, textura listu a schopnost absorbovat znečišťující látky průduchy, patří mezi hlavní faktory snižování znečišťujících látek v ovzduší.

Příjem je možný jednak suchou depozicí, tak v roztoku. Závisí především na fyzikálních vlastnostech částic, jako jsou jejich velikost, tvar a rozpustnost ve srážkách. Tomašević et al. (2005) uvádějí, že nejhojnější částice jsou ve formě agregátů. Hlavním prvkem agregátů je Pb a vedlejšími prvky s nižšími koncentracemi jsou S, Fe, Cd, Cu, As a Zn. Jemné částice, které mohou mít vliv na fyziologické vlastnosti listů, byly pozorovány kolem a uvnitř průduchů. Fernandez et al. (2002) zjistili, že ve vodě rozpustné frakce stopových kovů pocházejících z jemných částic městského prachu činily 27 % Cu, 25 % pro Cd a pouze 4 % Pb. V mírně kyselém prostředí se však rozpustnost zvýšila na 37 % u Cu, 46 % u Cd a 37 % pro Pb.

Při studiu prostorové a sezónní variace koncentrací prvků v listech rostlin a složení PM₁₀ bylo zjištěno, že jsou vůči sobě nezávislé s obsahy prvků na povrchu půdy. Vzhledem k tomu, že nebyla prokázána korelace mezi koncentracemi prvků v půdě a listy rostlin, předpokládají Oliva a Espinosa (2007), že zvýšené koncentrace prvků v listech nastávají především prostřednictvím atmosférického vstupu. Akumulace Pb závisí mimo jiné na speciaci daného kovu a na druhu rostliny. Různé druhy rostlin ze stejného území vykazovaly rozdílné koncentrace. Lišejníky a mechy obsahují řádově větší obsahy Pb než ostatní druhy rostlin.

Watmough et al. (1999a) se domnívají, že záchyt listy není hlavní cestou, kterou se kovy dostávají do letokruhů stromu. Bindler et al. (2004) předpokládají, že Pb se do dřevní hmoty dostává kombinací dvou procesů: intercepce (atmosférické) a kořenovým příjmem.

Vstup kůrou

Watmough (1997) předpokládá, že příjem přes kůru může být pravděpodobně hlavní cestou, kterou se imobilní stopové prvky (např. Pb) dostávají do letokruhů. Poměr mezi obsahem kovu přijatého kůrou a kořenovým příjmem se bude lišit v závislosti na druhu

dřeviny, fyzikálních a chemických vlastnostech půdy a chemickém složení srážek. Stopovací experiment (in-situ) provedený pomocí izotopu ^{207}Pb aplikovaného do kůry, potvrzuje vstup aplikovaného Pb z kůry do dřevní hmoty. Pouze malé množství olova obsaženého v kůře se objevilo v okrajových letokruzích (cca < 1 a 17 %). Rozdíl v příjmu Pb kůrou je závislý mimo jiné na druhu dřeviny. To pravděpodobně závisí na fyzikálně - chemické struktuře kůry, která se během času mění a může tak ovlivňovat množství kovu, které vstoupí do dřevní tkáně (Lepp a Dollard, 1974; Wathmough a Hutchinson, 2003). Podobný experiment prováděli Lepp a Dollard (1974) pomocí izotopu ^{210}Pb , kdy v dřevní hmotě zjistili mezi 30 a 45 % aplikovaného Pb. Výsledky poukazují na skutečnost, že Pb aplikované do kůry vstupuje následně do letokruhů. Přitom vstup kůrou není pravděpodobně hlavní cestou, kterou se Pb dostává do dřevní hmoty (Wathmough a Hutchinson, 2003).

Chunxia et al. (2008) při studiu magnetických částic obsažených v popílcích zjistili, že hlavní vstup těchto částic probíhá záchytem kůrou. Následně dochází během růstového období k jejich postupu do xylému stromu a nakonec jejich uzavření v letokruzích při lignifikaci. Tyto částice obsahující především magnetit vznikají při spalování v teplotách > 800 °C. Do kůry stromů se částice popílků dostávají jak suchým spadem, tak společně se srážkami. Částice se dostávají do pletiv při jejich růstu. Během dělení buněk vznikají každý rok na obou stranách kambia v tenkém prstenci meristémové tkáně, nová pletiva tvořící xylém a floém (Ren, 1997). Na jaře, se některé malé částice zachycené v kůře stromu a listech mohou dostat do buněk vznikajícího xylému. Tyto částice jsou následně fixovány během zrání a lignifikace xylémových buněk (Chunxia et al., 2008).

Wathmough a Hutchinson (2003) se domnívají, že především v silně zatížených oblastech s vysokým depozičním tokem kovu a acidifikovanou půdou je pravděpodobně převládající cestou vstupu Pb do dřevní hmoty kořenový příjem a současně minoritním vstup přes kůru. V oblastech méně znečištěných s nízkou biologickou dostupností Pb z půdy, může mít vstup kůrou větší význam. Oproti tomu Lageard et al. (2008) v okolí hutě Pb (UK) i při řádových rozdílech v obsazích Pb v půdě, pozorují podobné koncentrace v letokruzích borovice lesní (*Pinus sylvestris* L.). Domnívají se, že vstup olova z půdy do letokruhů je oproti vstupu kůrou a jehlic méně významný. Poukazují na významný vliv rozdílů v mikrotopografii a morfologických rozdílech stromu (morfologie kůry, stáří stromu) pro šíření a ukládání částic olova.

Při geochemickému studiu archívů dřevin lze také využít tzv. korové vrůsty (kapsy). Ty totiž oproti letokruhům obsahují díky významnému záchytu kůrou vyšší koncentrace látek (Bellis et al., 2004). Kůru stromů pro záznam znečištění ovzduší využívá celá řada autorů (Schulz et al., 1999; Saarela et al., 2005 aj.).

Při dendrochemickém studiu je velmi důležitá pečlivá strategie odběru vzorků (Wathmough, 1997, 1999; Prohaska et al., 1998; Lageard et al., 2008). Před vlastním odběrem je třeba zvážit:

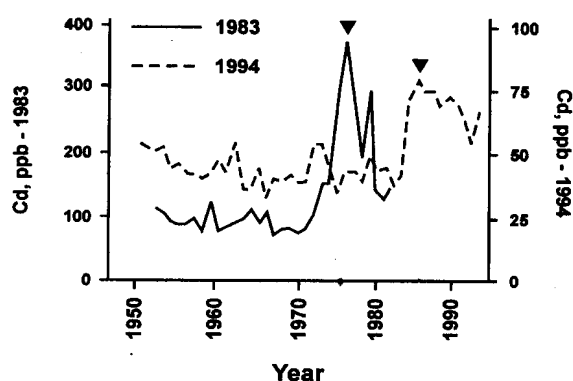
- vliv řady parametrů na vlastní příjem látky dřevinou,
- srovnání a dostupnost jednotlivých druhů stromů, pokud možno stejně starých,
- stupeň ovlivnění dané lokality dalšími znečišťujícími látkami zejména okyselujícími oxidy,
- možnost odebírat více jader z jednoho jedince a z více stromů na jedné lokalitě

1.5.3 Mobilita prvků v dřevní hmotě

Některé dendro-ekologické studie zabývající se těžkými kovy poukazují na možnou mobilitu prvků v dřevní hmotě (Hagemeyer a Kyungwon, 1995; Bindler et al., 2004). Mobilita prvků je závislá na řadě faktorů jako např. velikost a náboj iontu, pH mízy, schopnosti iontu tvořit komplexy s organickými látkami obsaženými v míze (Cutter a Guyette, 1993). Záznam znečišťujících látek obsažených v letokruzích může být ovlivněn jak laterální migrací kovu v porózním xylému (Cutter a Guyette, 1993; Hagemeyer a Schäfer, 1995; Nabais et al., 1999), tak kořenovým příjmem polutantu z různých částí půdního profilu (Watmough a Hutchinson, 1996; Bellis et al., 2004). Schopnost redistribuovat látky v xylému je rozdílná pro jednotlivé stromy a je ovlivňována mnoha abiotickými a biotickými faktory (Lepp, 1975).

Některé prvky jsou přirozeně rozděleny v radiálním profilu bez ohledu na kontaminaci, kořenový příjem atd. (Watmough a Hutchinson, 1996). Důležitou hranicí v distribuci prvků v profilu tvoří kontakt jádrového a bělového dřeva (Nabais et al., 1999; Hagemeyer, 1993). Obsahy některých prvků klesají směrem od jádra do běle, jiné rostou směrem k vnější části běle. U některých je pak možné pozorovat maxima na hranici jádrového dřeva/běle. Některé prvky naopak nevykazují žádné radiální tendence (Chun a Hui-yi, 1992). Pro stopové prvky obecně platí, že esenciální prvky, jako jsou např. Cu a Zn mají rostoucí tendenci směrem k vnějšímu prstenci letokruhů, zatímco neesenciální prvky např. Cd a Pb nevykazují žádné radiální tendence (Watmough, 1999). Klesající obsahy Cd a Pb od jádra směrem k nejmladším letokruhům pozorovali Prohaska et al. (1998).

V některých pracích byly zjištěny změny obsahů kovů a jejich distribuce v letokruzích vlivem sezónních variací (MacClachlan et al., 1987; Hagemeyer et al., 1994; Hagemeyer a Schäfer, 1995; Nabais et al., 1999). Obsahy v letokruzích mohou být také ovlivněny stářím stromů (Arp a Manasc, 1988), proto je vhodné při porovnání obsahů v letokruzích v rámci jedné lokality, ale i mezi lokalitami, využívat stromy stejného druhu a stáří (Watmough, 1999; Lagueard et al., 2008).



Obr. 7 Pohyb píku Cd směrem k mladším letokruhům v rámci jednoho stromu po deseti letech (Hagemeyer a Schäfer, 1995).

komplexy v míze, kompeticí s ostatními kationty, ale i sezónními variacemi, klimatem či rychlostí růstu studovaných dřevin (Nabais et al., 1996, 1999).

Někteří autoři (např. Bowers a Melhuish, 1988) poukazují na skutečnost, že existují významné rozdíly mezi jednotlivými druhy dřevin v koncentracích sledovaných prvků v rámci jedné antropogenně znečištěné lokality. Hagemeyer a Schäfer (1995) pozorovali pohyb píku Cd směrem k mladším letokruhům v rámci jednoho stromu (Obr. 7). Rozdíly v distribuci kovů v letokruzích nejsou ovlivněny pouze rozdíly ve struktuře tkání, ale také např. formami kovů a jejich

1.6 Cíle práce

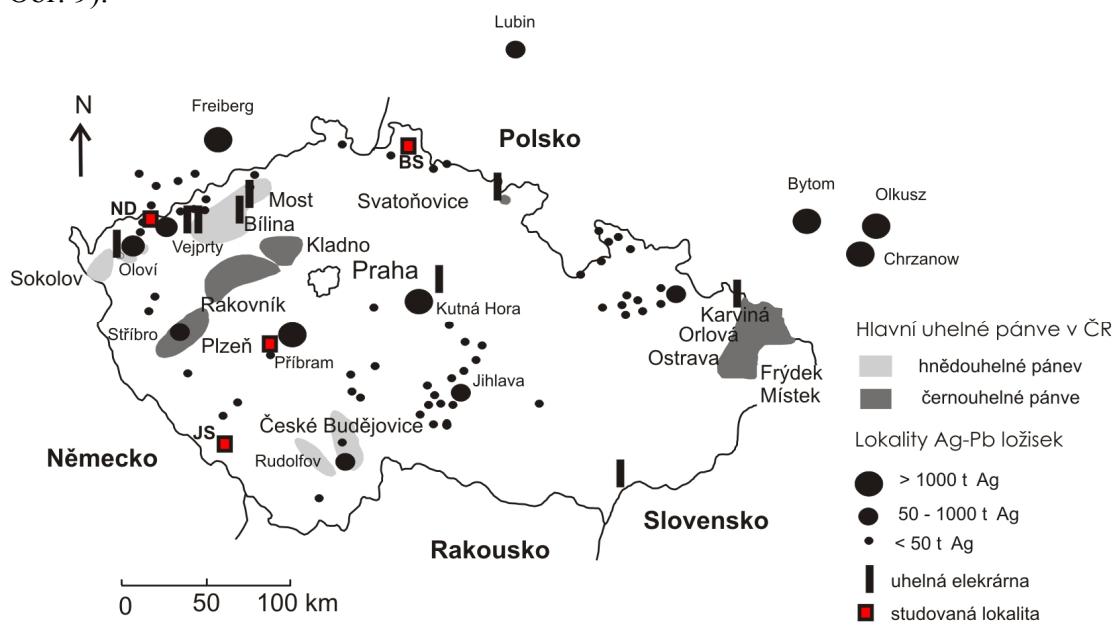
Cílem této práce bylo:

- Zjistit recentní depozice Pb v rašelinných profilech a porovnat je se záznamem Pb v dřevních letokruzích, případně měřenými toky v gravitační depozici (Příloha I a Příloha IV).
- Sledovat distribuci a depozice Hg v rašelinných profilech, jako dalšího významného kontaminantu (Příloha II a V).
- S využitím prvkové geochemie a izotopového složení Pb dvou studovaných geochemických archívů, porovnat v jednotlivých archívech oblasti průmyslem ovlivněné i vzdálené (Příloha I a Příloha IV).
- Pokusit se zjistit původ Pb v okrajových pohořích České republiky a v oblastech silně zatížených těžbou a následným zpracováním olověných rud (Příbram) (Příloha I, III a IV).
- V zatížené oblasti v okolí Příbrami pozorovat vliv vzdálenosti od zdroje kontaminace (hut') na distribuci Pb v letokruzích smrků (Příloha IV).

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

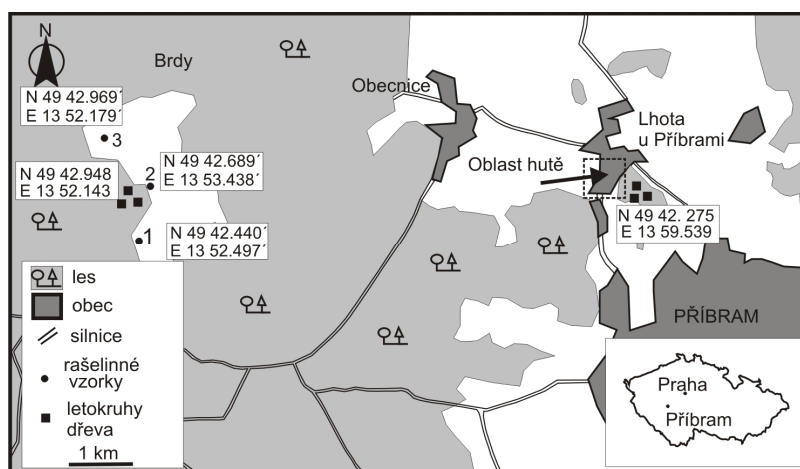
2.1 Studované lokality

Vzorky rašelin a dřevních letokruhů byly odebrány v okrajových pohorích České republiky konkrétně v Krušných horách, v Jizerských horách a na Šumavě, ale také z historicky zatížené oblasti kolem kovohutě Příbram a přilehlých Brdských vrších (Obr. 8 a Obr. 9).



Obr. 8 Odběrová místa vzorků rašelinných profilů a letokruhů stromů. Zobrazeny jsou hlavní uhelné pánve v ČR a hlavní ložiska Ag-Pb rud v ČR, jihovýchodním Německu a na jihu Polska (překresleno z Mihaljevič et al., 2009; Novák et al., 2003).

Dřevní letokruhy byly odebrány ze smrků (*Picea abies*, L.) situovaných vůči sobě v bezprostřední blízkosti tak, že na obou odběrových místech lze předpokládat stejnou historii klimatu a znečištění ovzduší. V oblasti Příbrami byly odebrány jak vzorky letokruhů z těsné blízkosti rašeliniště, tak z přilehlé oblasti hutě (Obr. 9).



Obr. 9 Zobrazuje oblast odběru dřevních letokruhů a rašelinných profilů ve vrcholové části Brd a v přilehlé oblasti Kovohutě Příbram.

2.1.1 Krušné hory - Novodomské rašeliniště (ND)

V Krušných horách byly vzorky odebrány na Novodomském rašeliništi (ND) kolem polohy (N 50° 33.113', E 13°15.976'). Vzorky letokruhů byly odebrány ve vzdálenosti 800 m na experimentální ploše pro studium biogeochemických procesů v acidifikovaném prostředí (např. Hofmeister et al. 2008). Většinu tohoto území pokrývá smrkový les.

Studovaná lokalita rašeliniště leží v nadmořské výšce 820-828 m.n.m, průměrná teplota oblasti je 6.3 °C a průměrné množství srážek dosahuje 826 mm (1981-2006), průměrné pH srážek je 4.5 (1996-2008 (CHMU, 2009). Lokalita patří mezi nejvčetnější území v ČR s převládajícími západními a jihozápadními větry. Rašeliniště zaujímá plochu cca 48 ha a NPR (Novodomské rašeliniště) téměř 312.6 ha, je porostlé přerušovanými polohami kleče (*Pinus mugo*, *Turra*), sphagnum, carex, juncus, deschampsia na severu se často vyskytuje rojovník bahenní (*Ledum balustre*), ostřice bažinná (*Carex limosa*) a olše lepkavá (*Alnus glutinosa*). Podzemní a povrchové vody uvolňované ze z rašelinělých poloh mají nižší pH (okolo 2.95 – 4.9, průměr 4.07) (MŽP, 2004).

Geologickou stavbu studovaného území tvoří metamorfované horniny krušnohorského krystalinika (spodní paleozoikum–proteorozoikum). Hlavními horninovými typy studovaného území jsou porfyroblastická muskovit-biotitická ortorula místy přecházející do drobně až středně zrnité muskovitické až muskovit- biotitické ortoruly. Ortorulová tělesa jsou obklopována tělesy muskovit-biotitové pararuly, místy až dvoj slídné pararuly svorového vzhledu. Krystalinické horniny jsou porušeny sítí zlomů a puklinových systémů ve směru SZ-JV (jáchymovský směr) ojediněle doplněných zlomy směru S-J. Tektonické poškození oblasti má zásadní vliv na hydrogeologickou strukturu území – podle tektonických linií jsou založena hlavní prameniště a údolí hlavních toků. Podle nejvýraznější tektonické linie je zahlobeno kaňonovité údolí říčky Chomutovky. Paralelní tektonickou linií předpokládáme cca 1.5 km severovýchodně a je překryta kvartérním pokryvem (rašeliniště a zbažínělé půdy). (Zoubek a Kodým, 1969; Mlčoch et al., 1992; Mísař et al., 1983). Dohnal et al. (1965) poukazují na významný vliv vystupujících vod s hlubším režimem, společně se srážkovými a přívalovými vodami ze svahů, na vznik a vývoj rašelinného komplexu, který se rozrůstá až do smrkového porostu.

2.1.2 Jizerské hory- Bílá Smědá (BS)

Rašeliny a letokruhy z Jizerských hor byly odebrány na rašeliništi Bílá Smědá (BS) kolem polohy (N 50°50.204', E 15 °14.723') v nadmořské výšce 954 - 975 m.n.m. Rašelinné louky jsou situovány uprostřed lesních porostů silně devastovaných kyselými imisemi (Dohnal et al., 1965; Vile et al., 1995). Rašeliniště má rozlohu cca 43 ha s maximální mocností 4.5 m. Průměrná teplota oblasti je 4.6 °C, průměrné množství srážek je 1341 mm (1981-2006) a zjištěné pH srážek v období let 1996-2006 kolem 4.3 (CHMU, 2009). Velké srážkové úhrny v lokalitě jsou také doprovázeny významným množstvím vody v podobě přicházející mlhy a vysrážené vzdušné vlhkosti (až 200 % středního ročního úhrnu). V posledních letech však dochází k nárůstu teploty a snižování množství srážek což má nepříznivý vliv na vývoj rašeliniště (Jóža et al., 2004).

Rašelina je tvořena rašeliníkem a suchopýrem (především Suchopýrek trstnatý – *Trichophorum caespitosum*), nevýrazný dřevitý horizont je v hloubce asi 1 m pod povrchem. Na mocnějších vrstvách rašeliny se vyskytují přerušované porosty kleče (*Pinus mugo*, *Turra*), s vtroušenou břízou pýřitou (*Betula pubescens*, *Ehrh.*) a do okrajových partií proniká

smrk ztepilý (*Picea abies*, L.). V bylinném patře jsou zcela běžné vrchovištní druhy doprovázené např. společenstvy ostřice chudokvěté (*Carex pauciflora*), suchopýru pochvatého (*Eriophorum vaginatum*) aj. (Dohnal et al., 1965; Józsa et al., 2004).

Geologické podloží je tvořeno horninami krkonošsko - jizerského krystalinika. Žulový pluton je z největší části tvořen porfyrickou biotitickou žulou až granodioritem. Variský masív je lemován starými metamorfovanými horninami (fylity a svory) a předvariskými žulami a rulami. Z půdních typů zde převažují podzoly kambizemí (které jsou často zrašelinělé), vrchovištní organozemě a organozemní gleje. Podloží ložisek rašeliny je tvořeno převážně lehkými a středně těžkými náplavami, žulovým eluviem a místy jilovitými vrstvami (Dohnal et al., 1965; Józsa et al., 2004).

2.1.3 Šumava – Jezerní slat' (JS)

Rašeliny a letokruhy na Šumavě byly odebrány na rašeliništi Jezerní slat' (JS) kolem polohy (N 49°02.506', E 13° 34.580'). Průměrná teplota oblasti je 3.5° C a průměrné množství srážek v oblasti je 1194 mm s převládajícím západním prouděním větru (1981-2006), pH srážek (1996-2006) kolem 4.6 (CHMU, 2009). Rašelinný komplex Jezerní slatě zaujímá rozlohu 103.5 ha a patří mezi největší komplexy na Šumavě. Nachází se v nadmořské výšce 1055 až 1075 m.n.m s maximální mocností kolem 760 cm. Jádrem komplexu tvoří velké vrchoviště Jezerní slat' a okolí zahrnuje rozsáhlá přechodová rašeliniště a porosty rašelinných a podmáčených smrčín na pramenných svazích jižně od Jezerní slati (Dohnal et al., 1965; Spitzer a Buřková, 2008).

V oblasti vrchoviště Jezerní slat' docházelo v minulosti k borkování rašeliny místními lidmi, kteří ji využívali jako palivo. V západní části se vyskytuje původní netěžené rašeliniště, avšak jeho nelesní střed s keříčkovou vegetací dnes postupně zarůstá nízkými keři borovice rašelinné. Oblast nebyla zasažena průmyslem tak, aby došlo k poškození nebo zániku jehličnatých lesů.

Na Jezerní slati se vedle běžných vrchovištních druhů rostlin vyskytují např. ostřice vrchovištní (*Carex paupercula*), bradáč srdčitý (*Listera cordata*), rosnatka okrouhlolistá (*Drosera rotundifolia*) a všivec lesní (*Pedicularis sylvatica*). Z dřevin zde můžeme najít borovici kleč (*Pinus mugo*, Turra), borovici rašelinnou, také zde můžeme pozorovat břízu trpasličí (*Betula nana*) a břízu Seidelovu (*Betula seideliana*), na sušších místech se objevuje smrk ztepilý (*Picea abies*, L.) (Spitzer a Buřková, 2008).

Jezerní slat' se vyskytuje v oblasti tzv. šumavského moldanubika. V této oblasti je tvořeno především biotiticko plagioklasovými pararulami a silimaniticko-biotitickými pararulami. V menší míře se vyskytují pararuly muskoviticko-biotitické až dvojslídne svory. Základní horniny pestré skupiny tvoří peliticko-psamitické sedimenty přeměněné na biotické, biotiticko-silimanitické a bioticko-cordieritické pararuly, ale i vulkanity. V podloží Jezerní slati se nacházejí dvojslídne žuly, které jsou na kontaktu s rašelinným souvrstvím silně zvětralé. V jižní části rašeliniště je v bezprostředním podloží holocenní náplav přemísťovaných písčitých zvětralin (Misař et al., 1983; Dohnal et al., 1965).

	Krušné hory	Jizerské hory	Šumava
	ND	BS	JS
Severní šířka - N	50°33'	50°50'	49°02'
Východní délka - E	13°16'	15°14'	13°34'
Nadmořská výška (m.n.m)	820-828	954-975	1055-1075
Srážky (mm)*	826	1341	1194
pH srážek **	4.5	4.3	4.6
Průměrná teplota (°C)	6.3	4.6	3.5
Plocha (ha)	313	43	104

* (průměr 1981-2006)

** (průměr 1996 - 2006) (CHMU,2009)

Tabulka 1 Souhrnné charakteristiky zkoumaných ploch v okrajových částech ČR.

2.1.4 Oblast Příbramska– Brdy

Lokalita odběru rašelin a části letokruhů se nachází v horních partiích Středních Brd v okolí vrcholu hory Tok (865 m.n.m) asi 9 km západním směrem od Příbrami kolem polohy (N 49°42.969', E 13° 52.438'). V těsném sousedství příbramské huti byly vzorky odebrány ze tří smrků. Les v blízkosti huti (490 m.n.m, 550 mm srážek rok⁻¹) je vzdálen cca 1 km od komínu hutě (N 49°42.275', E 13°59.539') (Obr. 9). V sousedství huti se vyskytuje smrková monokultura s úplným korunovým zápojem a s minimálně vyvinutým bylinným patrem.

Průměrná roční teplota v oblasti Brd za období 1961 až 2000 se pohybuje od 8.3 °C v nízkých polohách do 5.5 °C ve vrcholových partiích a průměrný roční úhrn srážek se v Brdech pohybuje od 550 mm v nižších polohách do 800 mm ve vyšších polohách (Cílek et al., 2005). V brdské oblasti převládá západní a jihozápadní směr proudění větru.

Rašeliniště se vyskytují na svazích vrcholu Tok a jsou především minerotrofního charakteru. Na tento organogenní substrát typu moor jsou vázány a místy zachovány řídkoleté rašelíníkové smrčiny (*as. Sphagno piceetum*) a rašelíníkové březiny (*as. Betuletum pubescentis*) (Cílek et al., 2005).

Území v okolí Příbrami je tvořeno pestrými škálami horninových typů. V oblasti dominují dvě jednotky, pásy svrchního proterozoika (vulkano-sedimentární horniny), která se nachází v kambrických drobách a konglomerátech. Touto asociací pronikají variské intruze dioritů (JZ od Příbrami) a žul a granodioritů střežského plutonu (Vlašimský, 1982). Námi studovaná lokalita se vyskytuje na území tvořeném kambrickými horninami převážně holšinskými křemennými slepenci a částečně křemennými pískovci a drobami holšinsko–hořického souvrství (Cícha et al., 1991).

2.2 Odběr a příprava vzorků

2.2.1 Rašelinná jádra

2.2.1.1 Odběr a příprava vzorků

Vzorky rašelinných profilů na třech okrajových lokalitách ČR (ND, BS, JS) byly odebrány v červnu 2006. Na každé lokalitě byly odebrány 3 rašelinné profily, celkově 9 jader (Obr. 8).

Odběr 7 rašelinných profilů z vrcholových partií Brd (kolem vrchu Tok) byl proveden v listopadu 2003. V této práci však budou diskutována pouze 3 datovaná jádra, vzhledem k možnému výpočtu depozičních rychlostí. Výsledky z ostatních jader je možné nalézt v práci (Zuna, 2005). Rozmístění odběrových míst v oblasti Příbrami je znázorněno na Obr. 9.

Rašelinné profily na všech lokalitách byly odebrány pomocí PVC cylindrického odběráku (60×10 cm). Rašelinná jádra byla odebrána včetně rostlinného pokryvu, a to především z bultu, na volné ploše, dostatečně daleko od dřevin, které mohou svými kořeny narušovat vrstvy rašeliny. Při odběru byla kladena maximální pozornost na co nejmenší ovlivnění stlačení profilů. Po odběru byla jádra umístěna do PE pytlů a převezena do laboratoře a společně s PVC odběráky zamražena na -20°C. Každé jádro bylo následně vyjmuto z odběrového zařízení a nařezáno na 2 cm plátky (ruční pilou Bosch) a vrchní části profilů nožem. Rozbředlá část plátek byla odstraněna a plátky očištěny vzhledem k minimalizaci možné kontaminace otěrem. Po nařezání byly vzorky umístěny do Petriho misek a usušeny při 30 °C. Usušené vrstvy byly homogenizovány v achátovém mlýně při nízké frekvenci s ohledem na možné zahřátí vzorku. Takto připravený vzorek byl uskladněn ve 100 ml PE nádobkách.

Homogenizované vzorky rašelin byly mineralizovány v Pt miskách spálením v programovatelné peci (Linn, Germany) s postupným nárůstem teploty (1 °C min⁻¹) do celkové teploty 450 °C (celková doba žhání 10 hod). Vzniklý popel byl zvážen pro určení LOI (%) a následně byl popel jemně ovlhčen deionizovanou vodou (DIW, Milli-Q Academic System, Millipore USA) a následně rozpuštěn v kyselinách (HF, HClO₄). Po odkouření těchto kyselin byl vzorek převeden do roztoku 2 % HNO₃, následně transportován do 50 ml odměrné banky a přenesen do 60 ml HDPE (Nalgene®, USA). Vzorky byly do analýzy uskladněny v chladu (4°C) a temnu. Detaily postupu jsou uvedeny v Příloze III.

2.2.1.2 Stanovení rtuti (Hg)

Celkové obsahy rtuti byly měřeny atomovým absorpčním spektrometrem Altec AMA 254. Analytické podmínky při stanovení byly následující: 30 s sušení, 300 s rozklad a 45 s načítání dat. Měření Hg bylo provedeno ve třech opakováních pro každý vzorek s RSD < 4 %. Pro kontrolu kvality byly použity standardní referenční materiály (NIST 1515 apple leaves, Hg_{cert} = 0.044 ± 0.004 mg.kg⁻¹, Hg_{meas} = 0.047 ± 0.001 (n=12); NIST 1575a, Hg_{cert} = 0.15 ± 0.05 mg.kg⁻¹, Hg_{meas} = 0.14 ± 0.01 (n=7)).

2.2.1.3 Magnetická susceptibilita (MS)

Z připravených vzorků na chemickou analýzu (v homogenizovaných vzorcích) z okrajových částí ČR (viz výše) bylo odebráno 10 ml vzorku rašeliny do PE nádoby a každý vzorek byl převážen pro následný přepočet na hmotnostně specifickou hmotnostní susceptibilitu (k , $10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$).

Nízkofrekvenční magnetická susceptibilita byla měřena s využitím kapa-můstku MFK 1A (Agico, Česká republika) v laboratoři magnetismu hornin Ústavu geologie a paleontologie Přírodovědecké fakulty UK v Praze.

Frekvenčně závislá magnetická susceptibilita k_{FD} byla měřena na nejaktivnějších vzorcích pomocí Bartington magnetic susceptibility meter MS2B (Bartington, UK) se senzory 0.465 kHz (LF) a 4.65 KHz (HF), měřeno na Geofyzikálním ústavu, Akademie věd ČR. Frekvenčně závislá MS byla určena dle vztahu 1.

$$k_{FD} (\%) = 100 \times ((k_{LF} - k_{HF}) / k_{LF}) \quad (1)$$

2.2.1.4 Uhlík a síra

Stanovení koncentrací celkového organického uhlíku (C) a síry (S) bylo provedeno katalytickou oxidací při 1250 °C pomocí zařízení Eltra Metalyt CS 1000 při standardních analytických podmínkách. Měření bylo provedeno ve dvou replikách pro cca 0.2 g vzorku. Výsledek je uveden jako aritmetický průměr se směrodatnou odchylkou. Jako referenční materiál byl použit standart ELTRA C58 S0.76.

2.2.1.5 Datování rašeliny

Datování rašelinných profilů bylo provedeno radiometricky pomocí α -spektrometrického měření aktivity ^{210}Pb . Na každé lokalitě byl odatován jeden rašelinný profil. K 3g usušené a homogenizované rašeliny byl přidán 1 ml izotopového standartu ^{209}Po (NIST 4326) a vše bylo louženo pomocí směsi HCl, HNO₃ a H₂O₂. Po komplexaci Fe (kyselinou citronovou) bylo ^{209}Po a ^{210}Po absorbováno na Ag na nechráněnou stranu Ag disku (průměr 1.5 cm) (Flynn, 1968; Vile et al., 1999). Podrobnosti rozkladu a separace je možné najít v práci Zuna (2005).

Aktivity ^{209}Po a ^{210}Po byly následně stanoveny α -spektrometrickou aparaturou s multikanálovým analyzátozem Canberra series 10Plus. Spektrometrická aparatura je sestavena z Si polovodičového detektoru CANBERRA PIPS model A 450 – 20 AB (plocha 450 mm²), analogového osciloskopu Hamag HM 504, předzesilovače ORTEC 142A. Doba měření jednotlivých vzorků, byla zvolena podle předpokládaných aktivit vzorků tak, aby celkové RSD < 10 %. Doba měření jednotlivých vzorků se podle aktivity pohybovala od 8 do 25 hodin. Měření α aktivity bylo uskutečněno na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK.

Pro výpočet stáří rašelinných vrstev byl použit model CRS (Constant Rate Supply) (Appleby a Oldfield, 1978). U tohoto modelu se předpokládá, že aktivity nerovnovážného ^{210}Pb jsou závislé na akumulacním poměru dané vrstvy. Podmínky použitelnosti dané metody jsou především: konstantní depoziční rychlost ^{210}Pb na povrchu rašelině a skutečnost, že po depozici nedochází k migraci Pb v profilu.

Stáří vrstev je vypočteno integrací kumulativní aktivity (A_c) ^{210}Pb po dobu jeho efektivního života, což je vzhledem k ($t_{1/2} = 22.26$ let) kolem 222.6 let. Za předpokladu konstantního poměru depozice ^{210}Pb (α), kumulativní aktivitu A_c v čase t a hloubce x je možné vyjádřit pomocí rovnice 2.

$$A_c(t) = \int_0^t \alpha e^{-\lambda t} dt = A_{\Sigma} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2)$$

Rovnovážné ^{210}Pb bylo vypočteno jako průměr nejnižších hodnot při bázi profilu rašelinného jádra. Nerovnovážné (unsupported ^{210}Pb) bylo spočteno jako rozdíl mezi celkovým ^{210}Pb a odvozeným rovnovážným ^{210}Pb . Aktivity ^{210}Pb povrchových vzorků vegetace byly zahrnuty do výpočtu, neboť bylo prokázáno, že ^{210}Pb zadržené živými rostlinami vzorků povrchu vegetace může významně ovlivnit zásoby ^{210}Pb v CRS datovacím modelu (Olid et al., 2008). Více informací o datování rašelinných profilů je možné najít v práci (Zuna, 2005; Příloha III).

2.2.1.6 Výpočet depozičních rychlostí

V rašeliništích dochází k rozdílnému rozkladu a následné akumulaci rašeliny. V hlubších vrstvách profilu dochází k intenzivnější kompakci vrstev a tím může docházet k obohacení určité vrstvy sledovaným prvkem. Je tedy užitečné sledovat rychlost, kterou bylo dané množství prvku deponováno na jednotku plochy rašeliny ($\text{mg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$). Pro výpočet rychlosti depozice je potřeba znát rychlost akumulace jednotlivé vrstvy tzn. časový interval, po který byl prvek deponován do 2 cm vrstvy na danou plochu (Vile et al., 1995; Zuna, 2005).

Při výpočtu depozičních rychlostí bylo postupováno podle metodiky (Vile et al., 1995) a depoziční rychlosti byly počítány pomocí interpolace času a obsahů prvků dle rovnice 3.

$$M_{\text{dep}}(\text{DR}) = \{(m * [M] / S) / t_a\} / 1000 \quad (3)$$

Kde M_{dep} je rychlost depozice (DR) prvku na povrch rašeliniště [$\text{mg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$], m je hmotnost dané vrstvy [g], $[M]$ je koncentrace prvku ve vzorku [mg.kg^{-1}], S vyjadřuje plochu povrchu jádra [m^2] a t_a je doba akumulace dané vrstvy [let]. Pro rychlost akumulace Hg [$\mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$] byla koncentrace udávána [$\mu\text{g.kg}^{-1}$].

2.2.2 Dendrologická jádra – dřevní letokruhy

2.2.2.1 Odběr a příprava vzorků

Okrajové části České republiky

Na každé lokalitě z okrajových částí ČR (Krušné hory - ND, Jizerské hory – BS, Šumava - JS) byly odebrány tři letokruhová jádra (červen 2006) ze třech stromů smrku ztepilého (*Picea abies*/L./Karst.) (9 jader z každé lokality, celkem 27 dřevních jader). Dřevní letokruhy byly odebrány ze smrku v bezprostřední blízkosti rašelin tak, že na obou odběrových místech lze předpokládat stejné klimatické podmínky a historické zatížení. Vzhledem k nedostatku starších jedinců stromů v těsné blízkosti Novodomského rašeliniště, byly vzorky letokruhů odebrány z cca 800 m vzdálené experimentální plochy pro studium biogeochemických procesů v acidifikovaném prostředí (např. Hofmeister et al., 2008). Vzhledem k poškození smrkových kultur na severu území, nebylo možné odebrat vzorky ze stejně starých stromů na všech lokalitách.

Příbram-Brdy

Dendrologická jádra z oblasti Brd a v okolí Příbrami byla odebrána v listopadu 2003 ze 6 smrků (*Picea Abies*/L./Karst). Vzorky ze 3 stromů byly odebrány v těsné blízkosti rašeliniště z vrcholových partií Brdských vrchů a ze 3 stromů v blízkosti huti na zpracování olova, vzdálené přibližně 1 km od komínu huti (Obr. 9).

Dřevní letokruhy, pokud to bylo možné vzhledem k pokrytí stromového patra, byly odebírány co nejbližší vzorků rašelinných profilů. Jádra byla odebrána v prsní výšce (1.5m) pomocí 5 mm Preslerova nebozezu, který byl mezi jednotlivými odběry očištěn acetonem a deionizovanou vodou (DIW) (Millipore©). Dřevní jádra byla ihned umístěna do boxů (PP brčka), převezena do laboratoře a do analýzy zamražena při -15°C. V ultra čisté laboratoři byla jádra vyjmuta a keramickým nožem rozřezána pod binokulárním mikroskopem po 3 letých segmentech, které byly v bezprašném prostředí usušeny do konstantní váhy.

Vzorky byly mineralizovány koncentrovanou HNO₃ v PTFE nádobkách (Savillex®, Minetonga, USA) na topné desce (150 °C) přes noc. Vzorek byl v laminárním boxu odkouřen do vlhkého zbytku a rozpuštěn v 2 % HNO₃. Detaily postupu jsou uvedeny v Příloze IV. Všechny roztoky byly připraveny z chemikálií analytické čistoty. Koncentrované kys. HCl a HNO₃ (Lach-Ner, CZ) byly přečištěny podvarou destilací a deionizovaná voda byla získána pomocí Millipore Academic (Millipore, USA).

2.3 Analýza roztoků

Obsahy stopových prvků v mineralizátech rašelin a dřevních letokruhů byly stanoveny kvadrupólovou hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS, X Series 2, Thermoscientific). Analýza K, Mg, Mn, Ca, Fe byla provedena pomocí plamenné atomové absorpční spektrometrie (FAAS, Varian SpectrAA 200 HT, Austrálie) (Varian Pty-Ltd. 1989) v plameni acetylen C₂H₂/vzduch.

Izotopické složení vybraných vzorků mineralizátů letokruhů bylo provedeno ICP MS s vysokým rozlišením (Element 2, ThermoFinnigen, USA). Korekce na mass bias při stanovení izotopových poměrů byla provedena měřením SRM 981 (Common lead NIST, USA). Podmínky měření jsou uvedeny v práci Ettler et al. (2004). Kontrola kvality analytických dat byla ověřena měřením mineralizátů referenčních materiálů SRM 1515 (Apple leaves, NIST, USA) SRM 1575 (Pine needles, NIST, USA). Rozdíly mezi měřenými a certifikovanými hodnotami nepřesáhly 5 % RSD.

U vzorků z oblasti Příbramska bylo stanovení obsahu Pb a poměrů ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb provedeno pomocí ICP MS (PQ3, VG Elemental). Kvalita analytických dat byla verifikována pomocí standardních referenčních materiálů NIST 1575 (Pine needles) and NIST 1515 (Apple leaves). Měřené koncentrace se nelišily od certifikovaných o více jak 5 % RSD. Podmínky měření jsou uvedeny v Příloze III a IV.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Srovnání letokruhů a rašelin jako geochemických archivů Pb v okrajových částech České republiky a sledování distribuce Hg v rašelinách

Cíle studie:

- Hlavním cílem této části studie bylo sledovat distribuci Pb v rašelinných profilech a letokruzích stromů (*Picea abies*) na jednotlivých lokalitách z okrajových částí České republiky (Krušné hory, Jizerské hory a Šumava) (Příloha I).
- Porovnat jednotlivé archívy Pb mezi sebou a sledovat trendy v rámci jednotlivých lokalit (Příloha I).
- Pomocí izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se pokusit zjistit hlavní zdroje Pb v dané oblasti a současně sledovat záznam těchto zdrojů v jednotlivých archívech (Příloha I).
- Vzhledem k nedostatku dat o historické depozici Hg a distribuci Hg v rašelinách na území České republiky, bylo dalším cílem této studie zjistit historickou depozici Hg na vybraných lokalitách v rašelinných profilech (Příloha II).

Severní část území ČR patří mezi oblasti zatížené průmyslovou činností, těžbou a využitím hnědého uhlí v tepelných elektrárnách. Oproti tomu území na jihu ČR není významně ovlivněno průmyslovou činností a předpokládáme, že tato skutečnost ovlivní distribuci Pb i dalších prvků v rašelinách a letokruzích.

3.1.1 Výsledky

3.1.1.1 Obsahy a izotopové složení Pb v rašelině

Průběhy obsahů Pb v rašelinných profilech jsou zobrazeny na Obr. 10. Na všech 3 lokalitách z oblasti Krušných hor (ND), Jizerských hor (BS) a Šumavy (JS) je možné pozorovat společný trend v rozložení koncentrací Pb v profilech. Ve spodních částech profilů se vyskytují nižší koncentrace a směrem k povrchu dochází k obohacení Pb. U většiny profilů dochází k největšímu obohacení Pb v hloubkách 5-15 cm s maximem kolem 10 cm. Ve svrchních částech jader dochází k opětovnému poklesu koncentrací Pb.

Nejvyšší průměrné obsahy Pb byly zjištěny v rašelinách z ND, kde se naměřené hodnoty pohybují v rozmezí 46–392 mg.kg⁻¹ s průměrným obsahem 154.6 mg.kg⁻¹ (n=53). Zjištěné maximum se nachází v hloubce 6-10 cm, což odpovídá období kolem roku 1975 (±2 roky). Následně dochází k poklesu koncentrací směrem k povrchu, kde se hodnoty pohybují mezi 71–184 mg.kg⁻¹.

Podobně vysoké obsahy Pb byly zjištěny v rašelinách z BS, kdy se koncentrace vyskytovaly mezi 3.7 a 419 mg.kg⁻¹, s průměrnou hodnotou 140 mg.kg⁻¹ (n=55). Od 30. let 20. století můžeme pozorovat nárůst obsahů Pb, který kulminuje během 50. až 80. let 20. století. Maximální obsahy Pb se nacházejí v hloubce 6-12 cm.

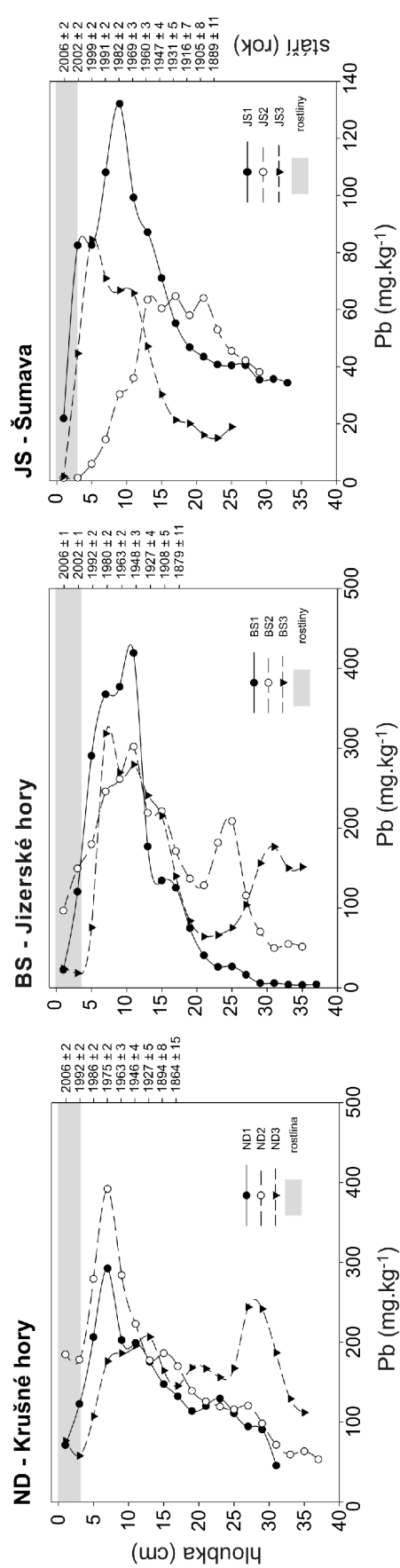
Nejnižší koncentrace byly zjištěny na lokalitě JS, kde se naměřené koncentrace pohybovaly od 1 do 132 mg.kg⁻¹ s průměrem 47.5 mg.kg⁻¹ (n=45). U jednotlivých jader je patrný posun maximálních hodnot. Maximální hodnota průměru se nachází v hloubce 8-10 cm a odpovídá stáří kolem roku 1982 (±2 roky).

Zjištěné průběhy izotopových poměrů Pb jednotlivých jader na lokalitách mají velmi podobné průběhy (Obr. 11). Nejvíce si jsou podobny průběhy izotopových poměrů mezi lokalitou ND a BS. Rozdílný průběh rozložení izotopových poměrů ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb vykazuje pouze lokalita JS.

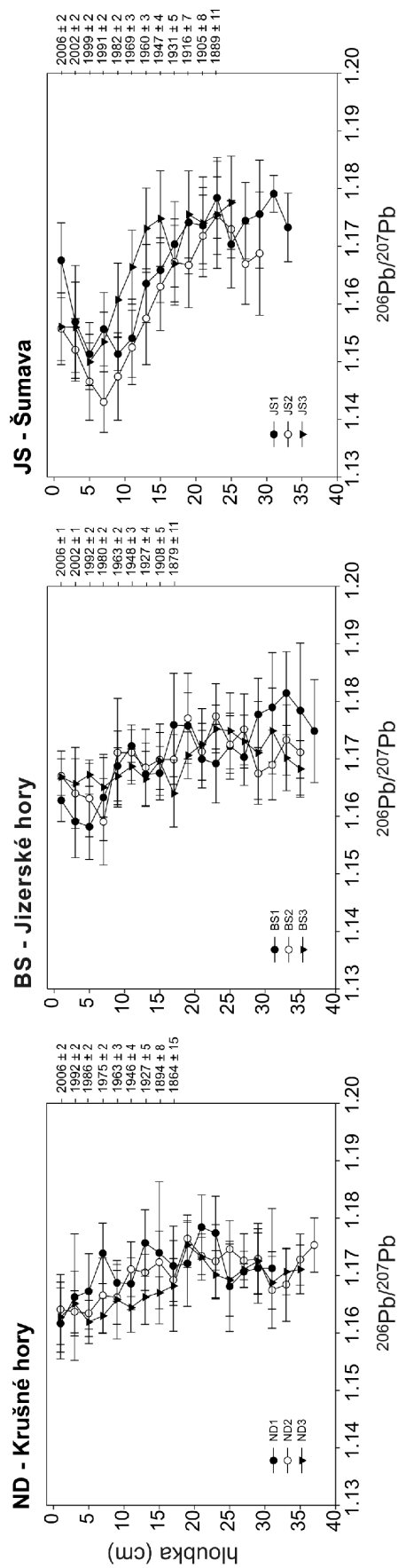
Zjištěné izotopové poměry na lokalitě ND se vyskytovaly mezi ~ 1.162–1.178 (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) (průměry jader na lokalitě ND ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.164–1.176), s průměrem ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1.170 (±0.004, n=53). Je možné sledovat mírně klesající trend izotopových signatur směrem k povrchu. Nejvyšší poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb byly sledovány v hloubkách 36-38 cm a 18-20 cm, naopak nejnižší poměr ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb vykazují povrchové vrstvy rašelinných jader s hodnotami ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb kolem 1.164.

Na lokalitě BS je patrný mírný pokles poměrů směrem k recentním částem profilů. Zjištěné izotopové poměry ve vzorcích rašelin se na lokalitě BS pohybují v intervalu ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.158–1.181 (průměry jader na lokalitě BS ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.163–1.175) s průměrnou hodnotou ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1.170±0.005 (n=55). Nejvyšší průměrné izotopické poměry se vyskytovaly u vzorků při bázi profilu (36-38 cm) a vzorků z hloubky 22-24 cm a u povrchu (2-4 cm a 6-8 cm) byly izotopové poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb nejnižší.

Průběhy izotopových poměrů na lokalitě JS se oproti lokalitám ND a BS odlišují významným poklesem izotopických signatur ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb s minimem kolem roku 1991. Izotopické složení rašelin v oblasti JS se pohybovalo v rozmezí ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.143–1.179 (průměry jader na lokalitě JS ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.15–1.179). Průměrná hodnota složení rašelin ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1.165±0.01 (n=45). Nejvyšší průměrné izotopické poměry byly zjištěny při bázi rašelin v hloubce kolem 30 až 32 cm. Od roku 1969 (±3 roky) je možné sledovat pokles v izotopických poměrech v profilech. Nejnižší hodnoty byly naměřeny v 90. letech 20. století.



Obr. 10 Průběhy obsahu Pb (mg.kg⁻¹) v rašelinných profilech z okrajových částí ČR.



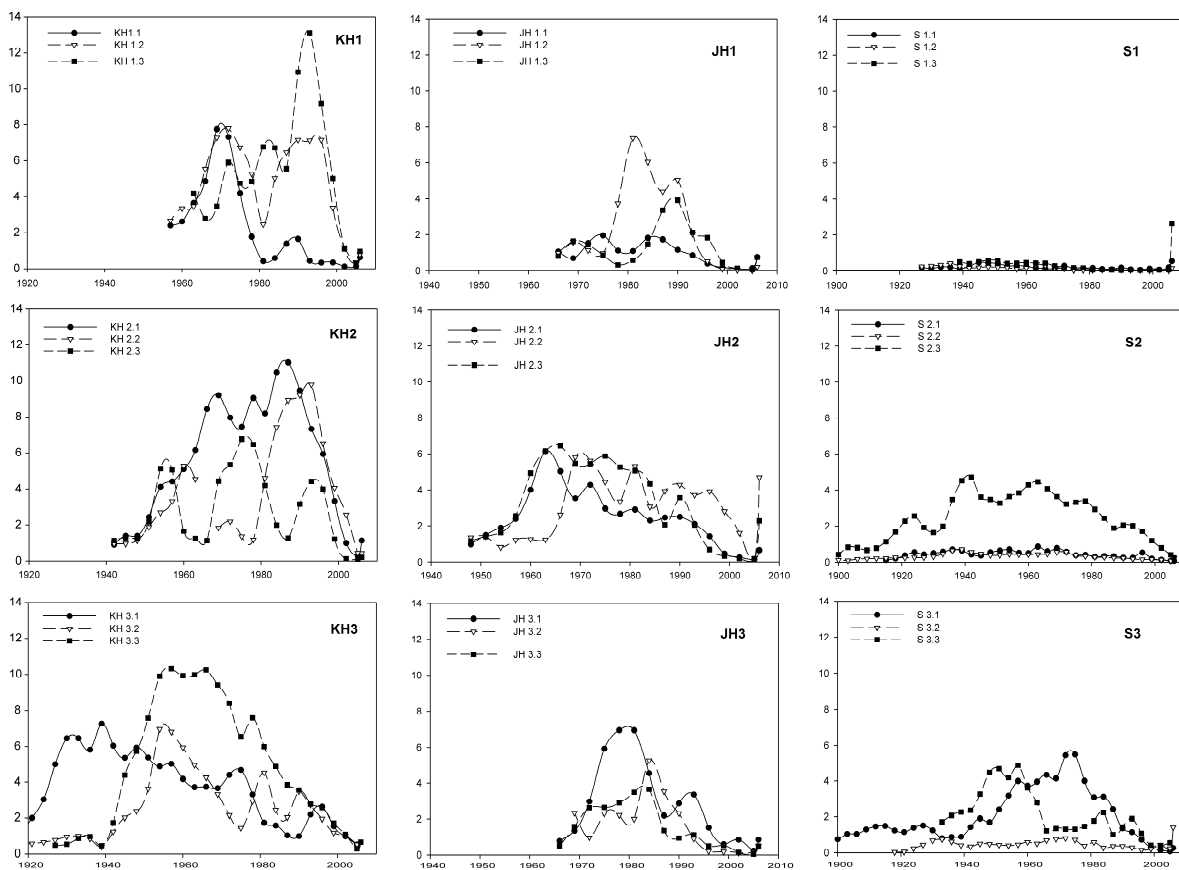
Obr. 11 Průběhy izotopových poměrů ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb v rašelinných profilech na jednotlivých lokalitách (ND, BS, JS).

3.1.1.2 Obsahy a izotopové složení Pb v letokruzích

Obsahy Pb v letokruzích na jednotlivých lokalitách jsou znázorněny na Obr. 12. Průměrné obsahy na lokalitách jsou uvedeny na Obr. 13. Koncentrace Pb v letokruzích se pohybovaly od 0.01 do 13.1 mg.kg⁻¹. Z průběhů koncentrací obsahů Pb v letokruzích je možné sledovat variabilitu obsahů v rámci jedné lokality, ale i v průbězích obsahů v jednotlivých stromech.

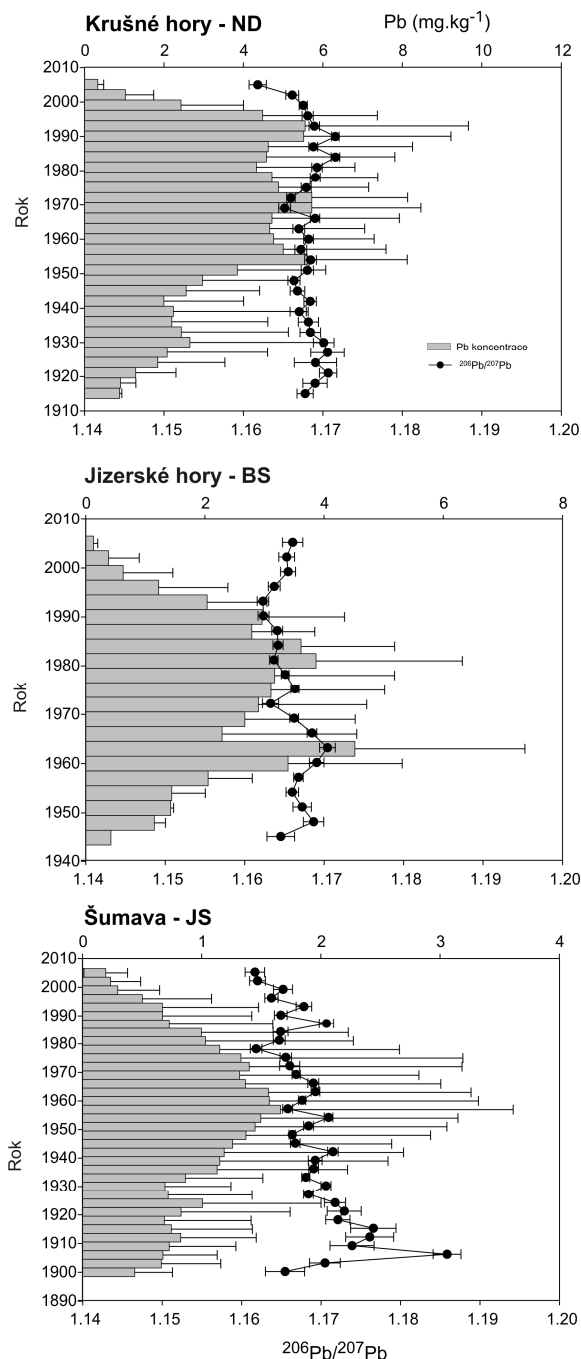
Nejvyšší koncentrace Pb byly zjištěny na lokalitě v Krušných horách (ND), kde se obsahy pohybovaly od 0.1 do 13.1 mg.kg⁻¹ s průměrným obsahem dané lokality 3.77 mg.kg⁻¹ (n=214). Maximální obsahy Pb byly zjištěny v segmentech z let 1968–1973 s průměrnou hodnotou 5.7±2.4 mg.kg⁻¹ (n=9) a u některých jader byly zjištěny vysoké obsahy kolem roku 1990. Obsah Pb v kůře se na lokalitě ND pohyboval kolem 0.7±0.3 mg.kg⁻¹.

V oblasti Jizerských hor (BS) byly naměřeny koncentrace Pb v rozmezí 0.01 až 7.39 mg.kg⁻¹, průměrná hodnota je 2.2 mg.kg⁻¹ (n=153). Maximální koncentrace byly stanoveny v segmentech jednoho stromu z let 1962–1964 s průměrem 4.5±2.9 mg.kg⁻¹ (n=3) a další maximum je pozorováno z let 1980–1985. Kůra na lokalitě BS obsahovala 1.25±1.43 mg.kg⁻¹ (n=9).



Obr. 12 Obsahy Pb (mg.kg⁻¹) v letokruzích stromů na jednotlivých lokalitách (Krušné hory–KH - ND, Jizerské hory–JH - BS a Šumava–S - JS). Zobrazeny jsou tři stromy z každé lokality, v každém grafu jsou tři jádra z jednoho stromu.

Na lokalitě Šumava (JS) se zjištěné obsahy Pb pohybovaly ve většině dřevních jader o řád níže než obsahy z lokalit ze severní části ČR. U třech jader však byly zjištěny obsahy vyšší. Zjištěné koncentrace Pb na lokalitě JS se pohybují v intervalu od 0.01 do 5.48 mg.kg⁻¹ s průměrným obsahem Pb na dané lokalitě 0.99 mg.kg⁻¹ (n=279). Zjištěný obsah Pb v kůře byl kolem 0.7±0.9 mg.kg⁻¹ (n=9).



Obr. 13 Průměrné obsahy Pb (mg.kg⁻¹) v letokruzích stromů (±sd) a průměrné izotopické složení letokruhů (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) na jednotlivých lokalitách v okrajových částech ČR.

Průměrné izotopické složení letokruhů na jednotlivých lokalitách je znázorněno na Obr. 13. Izotopové poměry zjištěné na lokalitě ND se pohybují v intervalu ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.150–1.175, průměrná hodnota ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb je 1.167±0.005. Minimální hodnoty poměru v letokruzích připadají na období kolem roku 2005. Vyšší poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb cca kolem hodnoty 1.17 se vyskytují v segmentech letokruhů v letech 1920–1931 a 1977–1991. Izotopové poměry zjištěné na lokalitě v Jizerských horách se vyskytují v intervalu ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.150–1.175 s průměrem poměru ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb pro tuto lokalitu 1.166±0.004. Kolem let 1989 až 1994 se na lokalitě v BS nachází minimální izotopové poměry. Zvýšené izotopové poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.17 vykazují letokruhové segmenty z let 1959–1964.

Zjištěné izotopové poměry na lokalitě z jihu území Šumavy se vyskytují kolem ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.156–1.186 a průměrem hodnot na lokalitě ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1.168±0.005. Maximální izotopové signatury ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.18 se vyskytují kolem segmentu z let 1902–1904. Nejnižší poměr (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ~ 1.16) obsahují letokruhy z období 2001 až 2005. Izotopové poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb zjištěné v kůře na jednotlivých lokalitách jsou 1.164, 1.165 a 1.164 (ND, BS, JS).

3.1.1.3 Obsahy rtuti, síry a uhlíku v rašelinných profilech okrajových částí ČR

3.1.1.3.1 Koncentrace rtuti v rašelině

Obsahy Hg v 9 rašelinných profilech ze 3 různých lokalit (ND, BS, JS) se pohybovaly v intervalu od 16.5 do 762.2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Příloha II) (Obr. 14).

Rašelinné profily z oblasti Krušných hor z ND obsahují koncentrace Hg v rozmezí od 40.3 do 762.2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ s průměrnou hodnotou Hg na dané lokalitě $212 \pm 190.4 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($n=53$). V hloubce 4-8 cm se vyskytují maximální obsahy Hg (762 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Minimální obsahy Hg byly zjištěny při bázi profilu v hloubce 36-38 cm. U jednoho jádra byly zjištěny minimální hodnoty (40.3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) v hloubce 26-28 cm. Obsahy Hg ve svrchní části rašeliny se pohybují kolem $246.7 \pm 140.7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($n=3$).

V oblasti BS byly naměřeny koncentrace Hg mezi 16.5 a 618.6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Zjištěná průměrná hodnota na lokalitě je $187.4 \pm 183.8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($n=55$). Nejvyšší obsahy Hg s maximem 618.6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ leží v hloubce 6-10 cm. Směrem k povrchu a do hloubky můžeme pozorovat pokles obsahů Hg. Minimální koncentrace Hg se vyskytuje při bázi profilů. V hloubce 30-32 cm bylo zjištěno lokální minimum. Průměrná hodnota svrchní části rašelinných profilů je $89.4 \pm 11.5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($n=3$).

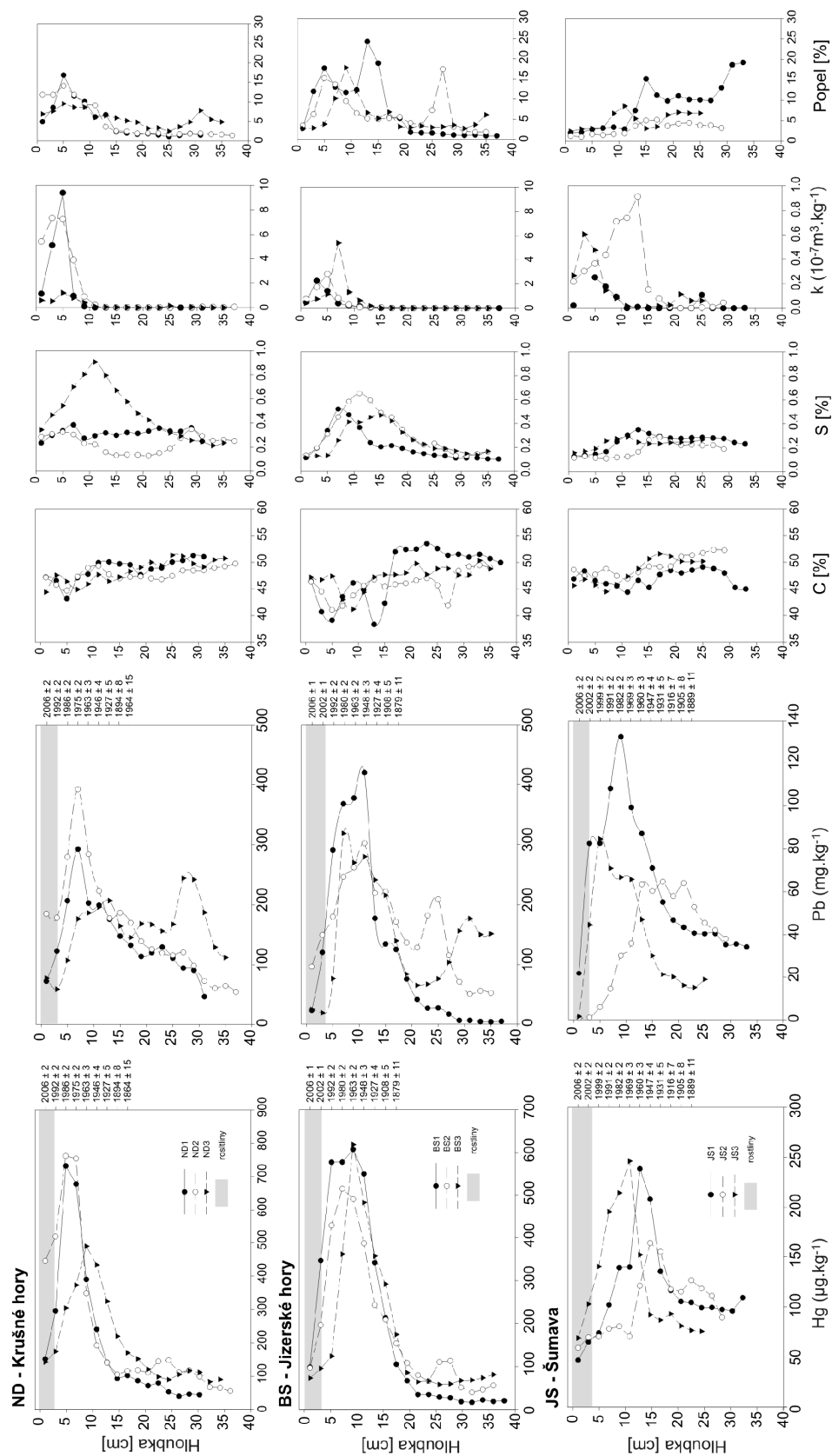
Na lokalitě JS na jihu území se zjištěné obsahy Hg vyskytují v intervalu od 46.8 do 246.3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ s průměrným obsahem pro danou lokalitu $114.4 \pm 46.3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($n=45$). Oproti druhým dvěma lokalitám je možné na lokalitě JS sledovat větší posun maximálních píků v jednotlivých profilech. Nejvyšší koncentrace Hg ($\sim 246 \mu\text{g.kg}^{-1}$) obsahují vzorky z hloubky 10-14 cm. Zjištěná minima se nacházejí v povrchové vrstvě 0-2 cm. Průměrné obsahy v této vrstvě rašeliny jsou $58.3 \pm 9 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($n=3$).

3.1.1.3.2 Obsah síry

Na Obr. 14 jsou zobrazeny průběhy obsahů síry na jednotlivých lokalitách. Na lokalitě v Krušných horách se v rašelinách z ND vyskytovaly obsahy S v intervalu od 0.13 do 0.9 % s průměrným obsahem S 0.34 % ($n=53$). Nejvyšší obsahy byly sledovány u jednoho profilu a pohybovaly se kolem 0.9 % v hloubce 10-12 cm.

Na lokalitě v Jizerských horách v rašelinách z BS můžeme pozorovat nárůst obsahů S od 50. do 90. let 20. století, kdy se celkové obsahy síry pohybují kolem 0.4 %. Naměřené hodnoty S z profilů BS se pohybují od 0.1 do 0.65 %, průměr S je 0.26 % ($n=55$). Maximální hodnota se nachází v hloubce 10-12 cm.

Obsahy S v rašelinách z JS se pohybují v intervalu od 0.11 do 0.35 %. Průměrný obsah S na lokalitě JS je 0.23 % ($n=45$).



Obr. 14 Obsahy Hg (μg.kg⁻¹) v 9 rašelinných profilech ze 3 různých lokalit (ND, BS, JS). Společně jsou zobrazeny průběhy Pb, C, S, magnetické susceptibilitě a obsahy popela.

3.1.1.3.3 Obsah uhlíku

Obsah C v rašelinných profilech je zobrazen na Obr. 14. Na všech lokalitách lze pozorovat nárůst obsahu C směrem do hloubky. V rašelinách z ND se zjištěné obsahy C pohybovaly od 43.2 do 51.3 %, s průměrem 48.2 %. Nejvyšší obsahy C obsahují vzorky z hloubek kolem 27 cm s patrným píkem obsahu C v hloubce 10-12 cm.

Na lokalitě BS v Jizerských horách obsahovaly vzorky mezi 38.4 a 53.5 % C, zjištěná průměrná hodnota obsahu C na lokalitě BS je 47 %. Maximální obsah C byl zjištěn v hloubce 22-24 cm. Minimální obsahy C se vyskytují v hloubkách 4-8 cm a u jednoho profilu v hloubce 12-14 cm. Na lokalitě v Jizerských horách je patrnější pokles C v podpovrchové vrstvě rašeliny.

Na jihu území vzorky rašelin z JS obsahují mezi 44.4 a 52.4 % C, kde průměrná hodnota C na dané lokalitě je 48.2 %. Maximální hodnoty se nacházely v hloubce 22-30 cm naopak nejnižší zastoupení C v profilu bylo v hloubkách 10-12 cm a při bázi profilu v hloubce 32-34 cm.

3.1.1.3.4 Magnetická susceptibilita v rašelinistích ND, BS a JS

Z výsledků magnetické susceptibility rašelinných profilů (Obr. 14) můžeme na všech lokalitách pozorovat nárůst hodnot magnetické susceptibility ve svrchních částech profilů mezi 3-8 cm s maximy kolem hloubky 5cm. Pouze u jednoho rašelinného jádra v oblasti Šumavy je možné sledovat maximální hodnotu v hlubší části profilu v hloubce 12-14 cm. Směrem do hloubky hodnoty magnetické susceptibility klesají a ve spodních částech profilů dosahují většinou záporných hodnot, což poukazuje na diamagnetické vlastnosti rašeliny.

Maximální hodnoty hmotnostně specifické magnetické susceptibility byly zjištěny na lokalitě ND v přípovrchové vrstvě (3-8 cm), kde se maximální hodnoty v jednotlivých jádrech pohybovaly od 1.2 do $9.4 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Ve vrchním segmentu profilů se hodnoty κ vyskytují mezi 0.6 až $5.4 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

V oblasti Jizerských hor v BS se maximální obsahy MS v profilech pohybovaly od 2.3 do $5.4 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Tyto maxima kulminují v podpovrchových částech profilů v hloubkách 2-8 cm. V nejmladších vrstvách se hodnoty vyskytují v intervalu 0.43 až $0.73 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

V oblasti Šumavy byly zjištěny řádově nižší hodnoty magnetické susceptibility s maximem v hloubce 12-14 cm s hodnotou magnetické susceptibility $0.9 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. U ostatních 2 jader jsou pozorována maxima v přípovrchové vrstvě 4-6 cm. V nejsvrchnější vrstvě se hodnoty MS pohybují mezi 0.02 – $0.26 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

U vzorků s maximální magnetickou susceptibilitou byla měřena hodnota frekvenčně závislé susceptibility k_{FD} , která závisí na velikosti ferimagnetických částic. Zjištěné hodnoty frekvenčně závislé magnetické susceptibility k_{FD} se u všech vzorků z podpovrchové vrstvy nacházely v intervalu 1–3 %.

3.1.1.3.5 Obsah popela a hustota rašeliny

Zjištěné obsahy popela na lokalitě ND se pohybují od 1.1 do 16.9 % a hustoty rašeliny od 0.06 do 0.25 g.cm⁻³ (Obr. 14). Obsahy popela, hustoty a magnetické susceptibility mají na lokalitě ND velmi podobné průběhy. Maximálních hodnot dosahují kolem hloubky 4-8 cm v podpovrchových částech profilů a směrem do hloubky dochází k jejich poklesu. Obsahy popela v této části profilů dosahují maximálních hodnot 16.9 %. Zjištěná hustota se zde pohybuje kolem 0.25 g.cm⁻³.

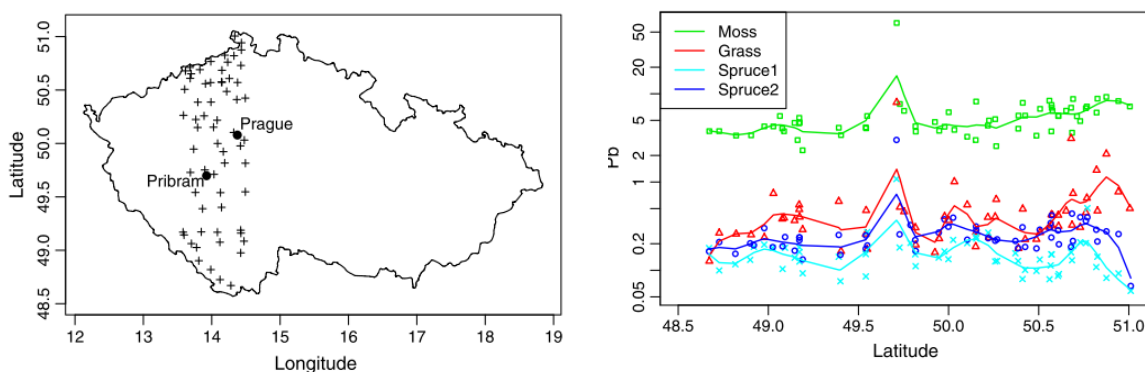
Na lokalitě BS se zjištěné obsahy popela vyskytují v rozmezí od 0.9 % do 24.3 % a hodnoty hustot leží v intervalu mezi 0.04 a 0.3 g.cm⁻³. Zvýšené obsahy popela a nárůst hustoty jsou patrné v podpovrchových i hlubších částech profilů, zatímco magnetická susceptibilita pouze v podpovrchových částech profilů. V podpovrchových částech profilů (4-9 cm) dosahují obsahy popela na lokalitě BS hodnoty 17.7 % a zjištěná hustota kolem 0.3 g.cm⁻³. Maximální obsah popela byl zjištěn v profilu BS1 v hloubce 12-14 cm s hodnotou 24.3 % a hustotou 0.22 g.cm⁻³. Další pík je patrný v hloubce 26-28 cm.

Oproti lokalitám na severních částech území ČR dochází na antropogenně méně ovlivněné lokalitě JS ke zvyšování obsahů popela a hustot směrem k hlubším částem profilů. Přitom nedochází k překryvu se vzorky se zvýšenou magnetickou susceptibilitou. Obsahy popela se na lokalitě JS vyskytují v intervalu od 1 až do 19.3 %. Hustota se pohybuje od 0.07 do 0.25 g.cm⁻³. Nejvyšší obsahy popela byly zjištěny při bázi profilu 19.3 % a další pík je možné pozorovat v hloubce 14-16 cm s hodnotou popela 15.2 %. Maximální hodnota hustoty 0.25 g.cm⁻³ byla zjištěna v hloubce 22-24 cm.

3.1.2 Diskuze

3.1.2.1 *Distribuce Pb v archívech a možné zdroje kontaminace*

Z výsledků můžeme námi studované lokality rozdělit na relativně neznečištěnou oblast na jihu území ČR (Šumava – JS) a více znečištěnou oblast na severu/severozápadu (Jizerské Hory – BS a Krušné hory – ND). Tento trend je možné sledovat jak v rašelinných profilech, tak v letokruhových vzorcích a je pozorován i jinými autory (Havelka, 1994; Novák et al., 2000; Novák et al., 2003; Suchara et al., 2011). V oblasti Šumavy byly stanovené obsahy Pb v případě rašeliny 3× nižší a v případě letokruhu dokonce řádově nižší, než na severu území. To je v dobré shodě s výsledky, které pozorovali Suchara et al. (2011) při studiu plošné distribuce stopových prvků v mechu, travách a jehličí (Obr. 15).



Obr. 15 a) Severo-jívní transekt přes ČR mezi zeměpisnými délkami 13.5 and 14.5 b) Prostorové trendy Pb ve čtyřech různých materiálech (mech, trávy, a 1 a 2 roky staré jehličí). Výsledky jsou v mg kg^{-1} (převzato ze Suchara et al., 2011).

Okrajová pohoří České republiky jsou rozdílnou měrou ovlivněny lidskou činností vzhledem k nerovnoměrnému rozmístění průmyslu budovaného v blízkosti zdrojů fosilních paliv. Sever území, na kterém se nachází lokality ND (Krušné hory) a BS (Jizerské hory) (Obr. 15) leží v oblasti tzv. Černého trojúhelníku, která je ovlivněna průmyslovou činností spojenou s dobýváním a využíváním uhlí těženého na obou stranách studovaných pohoří (např. Sucharová a Suchara, 1998; Oulehle a Hruška, 2005; Oulehle et al., 2007; Novák et al., 2003).

Naměřené hodnoty obsahů Pb v rašelinách na studovaných lokalitách jsou ve shodě s hodnotami naměřenými jinými autory. Například Vile et al. (2000) při studiu 8 rašelinných jader z oblastí na severu i jihu území zjistili koncentrace Pb mezi 3 až 479 mg kg^{-1} . Podobné hodnoty mezi 3.2 a 511 mg kg^{-1} uvádí Ettler a Mihaljevič (1999).

Rašeliny na lokalitách vykazují podobné trendy v průbězích obsahů Pb. Přibližně od roku 1870 je možné sledovat nárůst obsahů Pb v profilech. Tento fakt pravděpodobně souvisí s nárůstem emisí Pb způsobeným dobýváním a zpracováním rud Pb na nejproduktivnějším ložisku v ČR v Příbrami. Ve stejné době (kolem let 1890 až 1900) také nastává vrchol produkce na saském ložisku Freiberg (Novák et al., 2003). Emise ze zpracování Pb rudy rychle klesají po roce 1950 (Novák et al., 2000), přesto maximální emise z oblasti kolem Příbrami jsou uváděny kolem 70. let 20. století (Příloha III).

Významné znečišťování ČR olovem začalo v roce 1945 s používáním hnědého uhlí k výrobě elektřiny a vytápění domácností (Moldan a Schnoor, 1992). Další zdroj, který v poválečném období začal intenzivně zvyšovat emise Pb do atmosféry bylo spalování

olovnatého benzínu. Olovo se začalo do benzínu využívat jako antidetonační aditivum po roce 1950. Začátek používání Pb aditiv do benzínu v České republice není přesně znám, ale předpokládá se, že nastal po 2. světové válce, při výrobě benzínu z ropy (Novák et al., 2003). Benzin produkovaný na našem území před a během 2. světové války z uhlí nepotřeboval vzhledem k větší aromaticitě přídavek Pb sloučenin k úpravě oktanového čísla. Normy na používání olovených aditiv v České republice jsou datované od roku 1952. Konec používání Pb aditiv do benzínu nastal v roce 2001. Tento nárůst během 50. let 20. století je patrný v rašelinných profilech i letokruzích.

U většiny vzorků můžeme sledovat maxima od druhé poloviny 40. let do 90. let minulého století. V období 70. a 80. let 20. století vrcholí celosvětově emise Pb ze spalování benzinových aditiv a v této době vrcholí především ve východně Evropě emise z průmyslu a spalování uhlí tj. hlavně v polovině 70. let minulého století (Monna et al., 1997; Bacon et al., 1996; Weiss et al., 1999 a,b; Weiss et al., 2002, Novák et al., 2003 aj.).

Největší emise Pb z výfukových exhalací automobilů byly zjištěny v celé západní Evropě i na území ČR kolem 70. a 80. let 20. stol (Storch et al., 2003; Novák et al., 2003). Německo bylo první Evropskou zemí, která začala snižovat obsahy Pb v benzínu. V roce 1972 snížili obsah Pb z 0.6 na 0.4 g.l⁻¹ a v roce 1976 na 0.15 g.l⁻¹. Evropské normy byly modernizovány dle Německa a v roce 1981 byl snížen limit Pb v benzínu z 0.4 na 0.15 g.l⁻¹. Další posun nastal se zavedením katalyzátorů (poprvé v Kalifornii v 70. letech), kdy bylo potřeba snížit obsah Pb na nízkou koncentraci. V říjnu 1984 byl v Německu zaveden bezolovnatý benzin s obsahem Pb 0.013 g.l⁻¹. Od roku 1989 byl v členských zemích EU dostupný bezolovnatý benzin (0.013 g.l⁻¹). V Německu však došlo k nárůstu jeho používání až po roce 1986 (Storch et al., 2003). V roce 1995 tvořilo více jak 80 % prodeje bezolovnatý benzin v Německu, Švédsku, Finsku, Dánsku, Nizozemí a Rakousku, avšak max. do 30 % ve Francii, Řecku a Portugalsku. V roce 1998 došlo mezi západními zeměmi a východoevropskými zeměmi k podpisu Aarhuské konvence, která ukládala ukončení olovnatého benzínu do konce roku 2005 (Storch et al., 2003).

Benzin na území ČR mezi lety 1960 a 1983 obsahoval kolem 0.60 g.l⁻¹ Pb. V roce 1984 byly koncentrace sníženy na hodnotu 0.40 g.l⁻¹ Pb. Mezi lety 1984 a 1989 se obsah Pb v benzínu pohyboval kolem 0.25 g.l⁻¹. Až o 3 roky později, oproti Velké Británii (1986), se v roce 1989 hodnoty snížily na 0.15 g.l⁻¹. Používání olovnatého benzínu bylo jako první ukončeno v US. (1988), poté v západní Evropě (1999) a v České republice v roce 2000 (Novák et al., 2003).

Novák et al. (2010) uvádí, že hlavním zdrojem emitovaného Pb v 70. až 80. letech na území ČR byla především těžba a zpracování uhlí. Olovo emitované vehikulárními zdroji dosahovalo přibližně polovičních hodnot. V západní Evropě byl však trend opačný a mezi hlavní zdroj Pb patří především spalování olovnatých benzínů (Monna et al., 1997; Farmer et al., 2002; Shotyk et al., 2003 aj.).

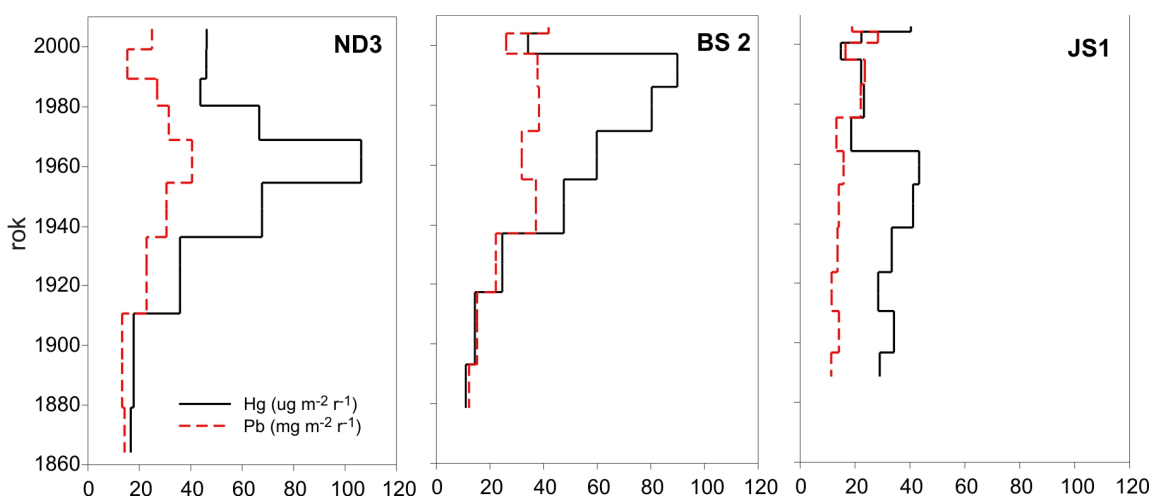
Významným zdrojem Pb na území ČR je těžba a následné využití uhlí. Více jak 75 % hnědého uhlí na území bývalého Československa bylo těženo v oblasti severozápadních Čech a z toho více než 50 % bylo spalováno v této lokalitě. Od roku 1945, kdy bylo v oblasti těženo kolem 14 Mt docházelo k nárůstu těžby na množství více než 100 Mt (1987) (Moldan a Schnoor, 1992; Bouška a Pešek, 1999; Sucharová a Suchara, 1998). Maximální produkce uhlí v regionu severních Čech (Most a Sokolovská pánev) nastala kolem roku 1980 (Novák et al., 2003). V 70. a 80. letech dochází také k maximálním produkcím a spalování uhlí na Polské straně v okolí Bogatynia (KWB Turow, 2011), které leží nedaleko lokality BS.

Nárůst průmyslové činnosti a spalování uhlí v tomto regionu severních/severozápadních Čech způsobil během 70. až 90. let nárůst depozice SO_2 , které způsobily zánik stovek hektarů jehličnatého lesa v těchto pohorích (Sucharová a Suchara, 1998; Novák et al., 1996). Převládající západní větry však přenášejí polutanty pocházející také z oblastí mimo ČR, především z průmyslových oblastí východního Německa a z oblasti na jihu Polska. Některé studie uvádí, že až 39-59 % SO_2 pocházelo z oblastí mimo území ČR (Liroff, 1990). Po roce 1989 však došlo k nápravám nešetrných technologií v energetice a průmyslu, které snížily emise polutantů. Tyto změny se pozitivně projevíly také na obnově poškozených ekosystémů, zejména lesů.

Zvýšené obsahy Pb v 80. letech se vyskytují i v rašelinách na jihu území JS (Šumava). Tato oblast je odlehlá od přímých zdrojů znečištění a představuje málo znečištěnou oblast. Obsahy Pb na lokalitě JS jsou výrazně nižší (cca 3×) než v případě předešlých lokalit. Podobný trend nižších obsahů na jihu uvádí i jiní autoři (Novák et al., 2003, 2008, 2010; Sucharová et al., 2011). Celkově lze pozorovat na této lokalitě největší variabilitu mezi distribucí Pb v jednotlivých jádrech.

3.1.2.2 Historická depozice Pb

Pro výpočet atmosférické depozice bylo použito 1 jádro z dané lokality. Průběhy depozičních křivek jednotlivých profilů jsou odlišné, můžeme však pozorovat podobné trendy (Obr. 16). Současně můžeme pozorovat mírně odlišný průběh depozic DR od celkových koncentrací Pb (Obr. 10 a Obr. 16).



Obr. 16 Depoziční rychlosti Pb a Hg u datovaných jader ND, BS a JS z okrajových částí ČR.

Na začátku 20. století dosahují depozice Pb na všech okrajových lokalitách velmi podobných hodnot a pohybují se kolem $14 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Podobné hodnoty uvádí počátkem století na severních lokalitách např. Vile et al. (2000), kteří na lokalitě Bílá Smědá pozorovali hodnoty kolem $19\text{-}30 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Pro lokalitu na jihu území však uvádějí oproti naší lokalitě JS hodnoty nižší kolem $4 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Hlásenský (2002) ve své práci pozoruje shodný trend depozic jako námi sledované, kdy na lokalitě Bílá Smědá počátkem 20. století pozoruje DR kolem $14 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ a na lokalitě Jezerní slat' hodnoty DR Pb kolem $8 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Námi zjištěné vyšší depozice na lokalitě JS jsou pravděpodobně způsobeny minerálním podílem při bázi profilu (dle obsahu popela, Sc aj.), což způsobuje nadhodnocení

DR. Podobný trend nárůstu atmosférického toku Pb během druhé poloviny 19. století je pozorován i na jiných evropských lokalitách. Autoři předpokládají, že v 19. století během průmyslové revoluce dochází k nárůstu emisí kovů do prostředí (např. Jacobsen, 1982; Weiss et al., 1999b; Vile et al., 2000; Coggins et al., 2006; aj.). Námi zjištěné hodnoty počátkem 20. století ukazují na ovlivnění lokalit lidskou činností, podobně např. Shotyk et al. (1998) uvádí hodnoty DR Pb před industrializací kolem $1.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$.

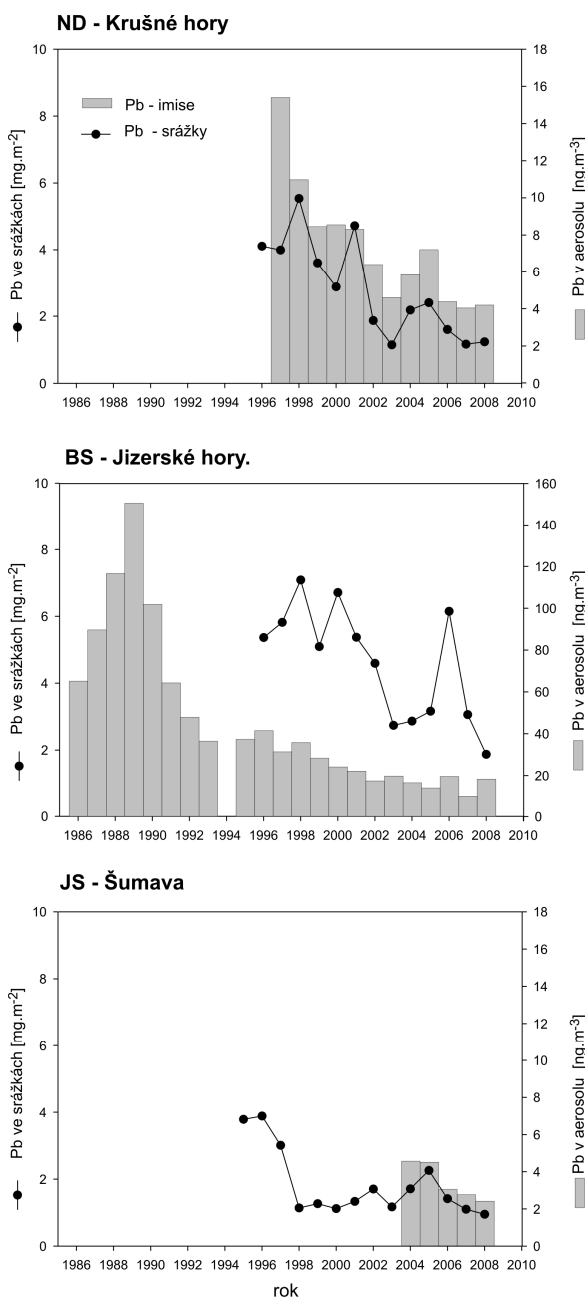
Od počátku 20. století depozice Pb zaznamenané v rašelinných profilech postupně narůstají a kulminují na všech okrajových lokalitách v 50. až 90. letech 20. století. Nejvyšší hodnoty depozice (mimo svrchní část) jsou zaznamenány v 60. letech 20. století na lokalitě v Krušných horách (ND) ($41 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$), mezi 50. a 90. lety 20. století v Jizerských horách (kolem $38 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$). Na nejméně znečištěné oblasti se zjištěný atmosférický tok Pb pohybuje kolem $15 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Maxima v DR Pb odpovídají maximům v antropogenních emisích. Podobný nárůst během 50. – 90. let 20. století je možné pozorovat na celé řadě jiných lokalit. Hlásenký (2002) na stejných lokalitách BS a JS pozoruje velmi podobný vývoj depozice, jaký je zdokumentován v této práci.

Na lokalitě BS pozoruje Hlásenký (2002) maxima depozice od 50. do 90. let s hodnotami kolem $33 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$, což je ve shodě s námi zjištěnými průběhy a hodnotami (kolem $38 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$). Podobné průběhy sleduje na BS i Vile et al. (2000). Jimi naměřené hodnoty jsou však vyšší s hodnotami depozice kolem $59 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Vysoké depozice Pb pravděpodobně souvisí s těžbou a následným spalováním hnědého uhlí na polské straně v dole Turów (nedaleko Bogatynia). Těžba v oblasti Bogatynia počala již kolem roku 1740, avšak k nárůstu těžby došlo od roku 1936, kdy bylo spuštěno první velkorypadlo. Od roku 1958 došlo v nárůstu těžby a od roku 1961 se začíná používat uhlí v elektrárně Turów. V 70. letech se v Turówě těžilo až 25 milionů tun uhlí ročně a v 70. a 80. letech byly kyselé deště zaviněné elektrárnou příčinou devastace Jizerských hor. V této době byl podnik zařazen na seznam 80 podniků s těžkým dopadem na životní prostředí (KWB Turow, 2011). Tento vývoj velmi přesně odpovídá hodnotám depozice zjištěným v rašelinných profilech v oblasti BS a také ve sledovaných letokruzích.

V Krušných horách (ND) lze pozorovat na různých sledovaných lokalitách rozdílné rychlosti depozice Pb. Ty jsou pravděpodobně způsobené rozdíly v proudění vzduchu, nadmořské výšce popř. mikroklimatických a mikrotopografických podmínkách, ale mohou být ovlivněny i rozdílnými zdroji emisí (Novák et al., 2008). Podobné průběhy depozic Pb s maximy od 50. do počátku 80. let sleduje na lokalitě Pod Jelení horou Hlásenký (2002), kde oproti námi sledovanému maximu ($41 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$), stanovuje vyšší depozice Pb až kolem $120 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Schell et al. (1997) na lokalitě Boží Dar (severní část ČR) stanovuje maxima během 60. a 70. let 20. století s hodnotami kolem $60 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Oproti tomu Vile et al. (2000) na lokalitě Boží Dar pozorují maxima již kolem 40. a 50. let 20. století s depozicemi Pb kolem $29 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ a na lokalitě Jelení Hora určují maxima depozice Pb během 70. – 80. let minulého století s hodnotami kolem $13 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Odlišné hodnoty byly stanoveny na jiných jihočeských lokalitách (Červené blato, Mrtvý luh – Šumava), kde byla zjištěna maxima depozice během 50. – 80. let kolem 16 a $17 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Rozdílné průběhy depozice na severu území, oproti ostatním autorům zjistili Novák et al. (2008) na rašeliništi Oceán (Krušné hory), kde stanovili maximální depozice kolem roku 1870 ($35 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$). Tento pík vysvětlují autoři, jako možný vliv těžby a zpracování rud z ložiska Freiberg (avšak izotopové poměry tomu neodpovídají). Je však zajímavé, že tento pík těžby a zpracování Ag-Pb rud v oblasti Freiberg (1880–1900) a Příbram (1880–1910) se neprojevil

v našich vzorcích z rašeliniště ND, ale nebyl zjištěn ani na jiných severních lokalitách např. Boží Dar, Pod Jelení Horou (Vile et al., 2000; Novák et al., 2008). Jako možné vysvětlení lze považovat malou transportní vzdálenost, relativně velkých částic, které vznikají při těžbě a zpracování rudy (Novák et al., 2003).

Hlásenký (2002) na jižní lokalitě JS pozoroval maxima depozice Pb kolem roku 1960, kdy depozice Pb dosahovaly hodnot kolem $13 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ (naše hodnoty $13\text{--}16 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$). Podobné hodnoty na lokalitě JS určili i Schell et al. (1997) v 60. až 70. letech kolem $12 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Novák et al. (2008) na lokalitě v Krušných horách



Obr. 17 Koncentrací Pb v atmosférickém aerosolu a depoziční toky Pb mokrou depozicí (data CHMU, 2009, upraveno z Přílohy I).

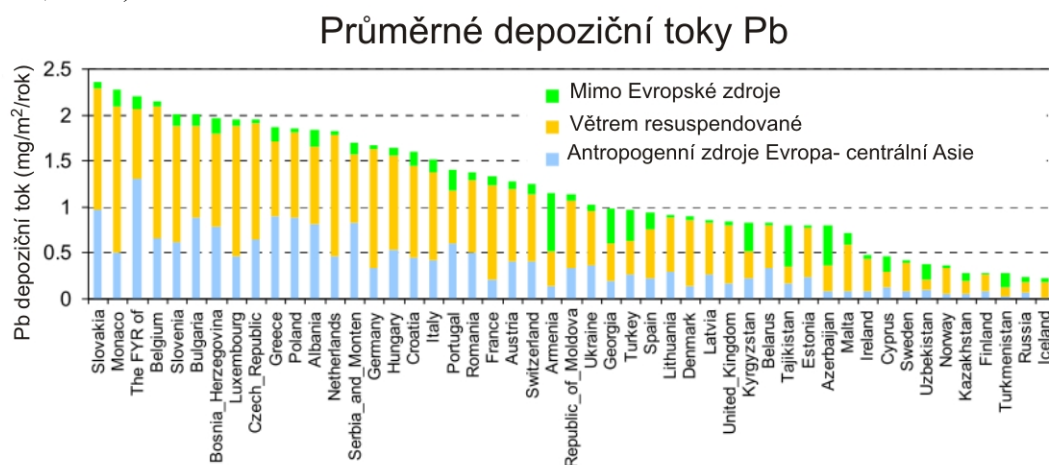
(Rybářská slat') pozorují maxima depozičního toku během 1970 a 1988 s hodnotami $19 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Shodný trend je možné pozorovat i v jezerních sedimentech šumavských jezer (Plešném a Prášílském), v kterých docházelo k nejvyšším depozičním Pb během 60. – 70. let (9 a $17 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$) (Veselý, 2000). Podobné hodnoty byly zjištěny i v sedimentech Čertova jezera ($10\text{--}17 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$) (Veselý et al., 1993). V období 60. až 80. let vrcholí těžba, průmyslová činnost, ale i spalování olovnatých benzínů v automobilech a jsou sledovány maximální emise i jiných prvků jak na území ČR tak jiných lokalitách v Evropě (Jensen, 1997; Vile et al., 2000; Benoit et al., 1998; Farmer et al., 2005 aj.).

Zjištěné trendy a maximální depozice během 50. až 80. let 20. století jsou zaznamenány i na jiných světových a evropských lokalitách. Např. Shotyk et al. (1998) při studiu rašelin ve Švýcarsku zjistili největší depoziční tok Pb v roce 1979, který se pohyboval kolem $15.7 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Podobně Coggins et al. (2006) na Irských rašeliništích odlehlých od přímých zdrojů kontaminace pozoruje kulminující depozice Pb během 50. – 70. let 20. století s hodnotami mezi $9\text{--}18 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Farmer et al. (2005) při studiu Skotských rašelin pozoruje největší nárůst během 60. a 70. let s naměřenými depozicemi Pb kolem $60 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Weiss et al. (1999) na lokalitě na jihu Švýcarska zjistili vysoké

hodnoty depozice až kolem 270 mg Pb m^{-2} za rok. V průmyslově zatížené oblasti USA nejvyšší hodnoty depozičních toků Pb v 60. – 70. letech dosahují hodnot kolem $190 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ (Shell et al., 1997).

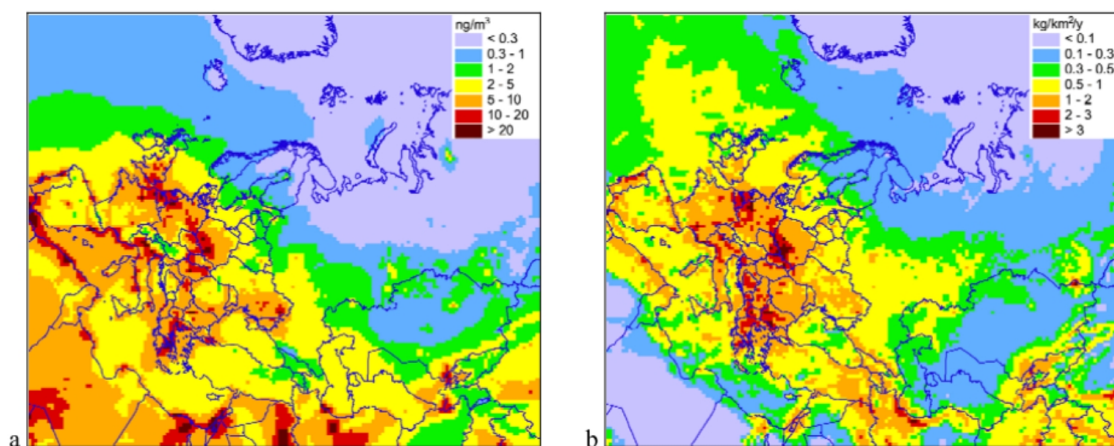
Od 90. let 20. století je možné pozorovat pokles depozice Pb, avšak ve svrchní části profilů dochází k růstu depoziční křivky. Nejmladší partie rašelinných profilů BS a JS vykazují nereálné (zvýšené) hodnoty DR. Podobný nárůst DR v nejmladších částech rašelinného profilu uvádí Novák et al. (2008). V letech 2004–2006 je pozorováno mírné zvýšení koncentrací Pb v atmosférickém aerosolu i depoziční toky Pb mokrou depozicí (Obr. 17, data CHMU, 2009).

Depozice Pb ve srážkách (gravitační depozice) se v tomto období na všech třech lokalitách pohybuje v rozmezí $2\text{--}4 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s depozičním tokem $4.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ v roce 2001, které uvádí Navrátil et al. (2004) pro oblast středních Čech, vypočtené jako suma gravitačního a intercepčního toku. Průměrné depoziční toky Pb v roce 2006 se v Evropě pohybovaly mezi 0.2 a $2.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$. Na území ČR byly zjištěny depoziční toky kolem $2.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$, což byl 9. nejvyšší tok ze 49 zemí Obr. 18 (EMEP, 2008).



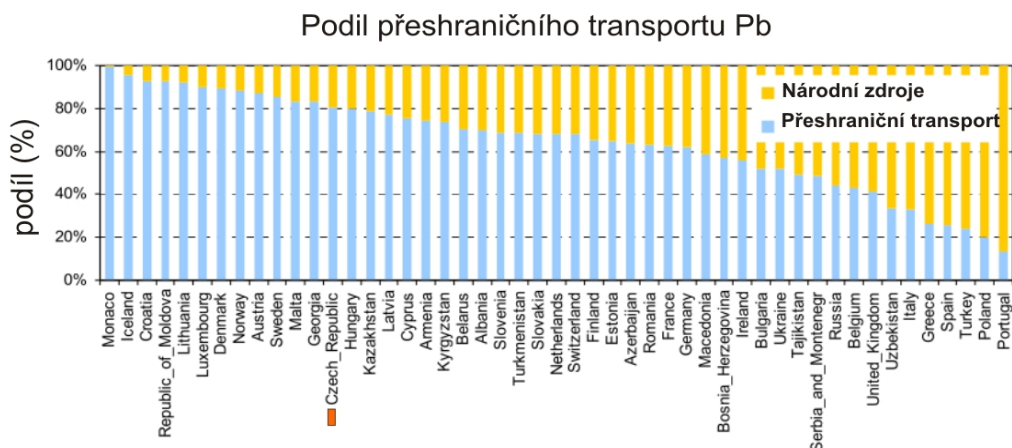
Obr. 18 Průměrné depoziční toky Pb z Evropských antropogenních, přírodních/historických a mimo Evropských zdrojů v roce 2006 (upraveno z EMEP, 2008).

Roční průměrné koncentrace v ovzduší a celkové roční depozice olova v Evropě a centrální Asii (pro rok 2006) jsou znázorněny na Obr. 19. Z obrázku je možné pozorovat významné emise Pb a ovlivnění atmosféry v oblastech na severu našeho území především zdroji na jihu Polska (EMEP, 2008). Současné je možné z výsledků pozorovat (Obr. 20), že více jak 80 % z celkové depozice Pb na našem území pochází z oblastí mimo území ČR. Vzhledem k výsledkům a zhodnocení dat EMEP (2006, 2008; Obr. 18 a Obr. 20) předpokládáme, že pro naše území je významný zejména příhraniční transport Pb z Polska v oblasti BS a částečně ND.



Obr. 19 (a) Roční průměrné koncentrace olova v ovzduší, (b) celkové roční depozice olova v Evropě a centrální Asii v roce 2006 (převzato z EMEP, 2008).

Recentní depoziční toky vypočtené z rašelinných profilů jsou však výrazně vyšší ($> 20 \text{ mg m}^{-2} \text{ rok}^{-1}$) než odpovídá realitě (např. ze srovnání s gravitačními toky uváděnými CHMU). Nadhodnocení DR mohlo nastat vlivem nízkého stáří datovaných vrstev, které je zahrnuto do jeho výpočtu. Ve výpočtu je dále počítáno pouze se středními hodnotami, zatímco určení stáří je zatíženo chybou (především chybou datování), která není do výpočtu zahrnuta. I velmi malá chyba ve vrchní části profilu může významně ovlivnit hodnoty DR. Podrobněji je tento problém diskutován v práci (Zuna, 2005). Podhodnocení stáří povrchových vrstev rašelinných profilů pozorovali Olid et al. (2008) vlivem vyloučení povrchové vegetace z bilance ^{210}Pb . Na dvou profilech situovaných v Serra do Xistral (Španělsko) tito autoři pozorovali posun o 16 ± 1 roků a 22 ± 2 roky při zahrnutí vegetace do výpočtu stáří ^{210}Pb . Další příčinou nadhodnocení recentních trendů v Pb depozici může být vyšší hustota nejmladších partií rašelinného profilu způsobená zachytem částic popílků pocházejících pravděpodobně ze spalování uhlí. V této části je možné sledovat nárůst obsahu popela, Sc a magnetické susceptibility. Pro odlišení litogenního a antropogenního zdroje kontaminace se používá normalizace konzervativními, litogenními prvky. Mezi nejčastěji používané patří normalizace pomocí Sc, Ti, Zr a Al (např. Shotyk et al., 2001; Shotyk, 2002; Espi et al., 1997; Weiss et al., 2002). Distribuce Ti v rašelinných profilech (především svrchní část) však může být ovlivněna různými faktory, jako jsou složení vznikající vegetace či stupeň dekompozice. K rozdílům v distribuci např. Ti, dochází vlivem fyzikální frakcionace poléťavého prachu během větrného transportu, kdy v nízkých nadmořských výškách byl prach obohacen o hrubší částice ochuzené o Ti. Ve vyšších nadmořských výškách dochází k opačnému procesu, tedy prach je obohacen o jemnější částice s vyšším obsahem Ti (Cortizas et al., 2002). Zvýšené obsahy konzervativních prvků, však nemusí být způsobené pouze litogenním podílem, ale mohou být způsobeny částicemi pocházejícími ze spalování uhlí (Eskenasy a Stefanova, 2007; Xu et al., 2003) či větrem resuspendovanými částicemi (EMEP, 2008).

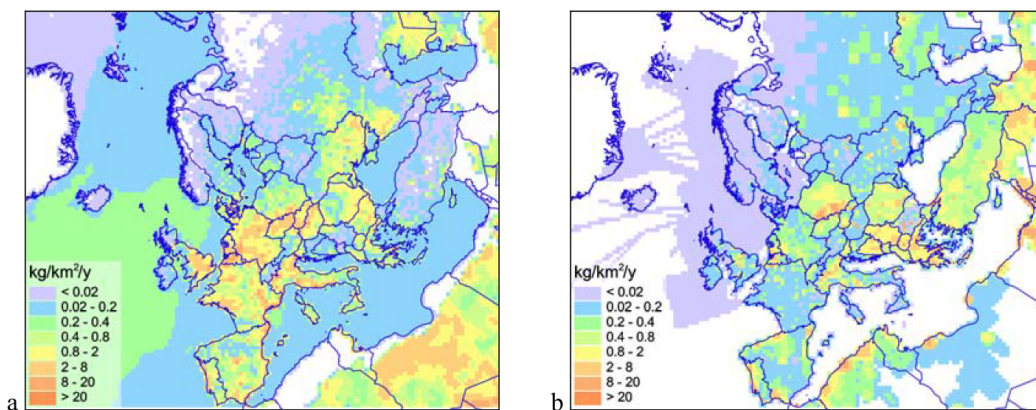


Obr. 20 Relativní podíl přeshraničního transportu a národních zdrojů antropogenních depozic Pb v Evropských zemích v roce 2006 (upraveno z EMEP, 2008).

Výše uvedená fakta poukazují na diskutabilnost použití faktoru obohacení (EF) a na komplikace jeho použití, především na lokalitách významně ovlivněných lokálním transportem prachu (Cortizas et al., 2002).

Na Obr. 14 jsou znázorněny průběhy magnetické susceptibility jednotlivých vrstev studovaných rašelin. U vzorků rašelin ze severu území tj. ND a BS i v případě dvou jader z JS jsou zaznamenány vrcholy v průběhu magnetické susceptibility v 80. letech a v mladších částech profilu. Podobný podpovrchový pík v magnetické susceptibilitě popisují v rašelinových profilech např. Rothwell a Lindsay (2007) a Kapička et al. (2001) a vysvětlují jej záchytem průmyslových částic a popílků v profilu. Popílků ze spalování fosilních paliv obsahují feromagnetické částice s magnetitem a maghemitem (např. Kapička et al., 1999; Kapička et al., 2000). Jejich depozice do rašelině je závislá na místní topografii. Následné uchování částic v profilu souvisí s úrovní vodní hladiny (Rothwell a Lindsay, 2007).

Zvýšené toky mohou být také částečně způsobeny sekundární prašností (resuspendovanými částicemi). Resuspendované částice mohou mít významný vliv na atmosférický tok Pb. Zvýšené toky jsou výsledkem kombinace relativně vysoké koncentrace v půdě a významné prachové suspenze ze zemědělských a městských oblastí. Na Obr. 21 můžeme pozorovat, že na severu území ČR může být tok způsobený větrem resuspendovanými částicemi větší než atmosférické emise (EMEP, 2007).



Obr. 21 Prostorové rozložení větrem resuspendovaného toku (a) antropogenních emisí (b) olova v Evropě v roce 2005 ($\text{kg}/\text{km}^2/\text{rok}$); pozn. těžké kovy resuspendované z půdy, jsou uvedeny pro velikost prachových částic menší než $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) (upraveno z EMEP, 2007).

Ukazuje se, že výpočet depozičních rychlostí prvků je ovlivněn celou řadou vlivů (např. vliv litogenního podílu, stlačení vrstev při odběru, určení hustoty rašeliny, mikrotopografie, rozdíly ve vegetačním pokryvu, struktura rašeliny aj.). Následkem těchto vlivů lze pozorovat variabilitu nejen v rámci oblasti (např. Oldfield et al., 1995; Vile et al., 2000), ale i v rámci jedné lokality. Např. Shotyk et al. (1998) a Bindler et al. (2004a) zjistili mezi sebou, při datování pouze jednoho jádra, rozdílné výsledky při studiu sousedících lokalit.

V naší práci bylo na jedné lokalitě datováno pouze jedno jádro, ze kterého je možné určit rychlost depozice. Při dalším studiu by bylo vhodné sledovat variabilitu v záznamu v rámci jedné lokality a datování provést na všech odebraných profilech.

3.1.2.3 Průběhy a variace obsahů Pb v letokruzích

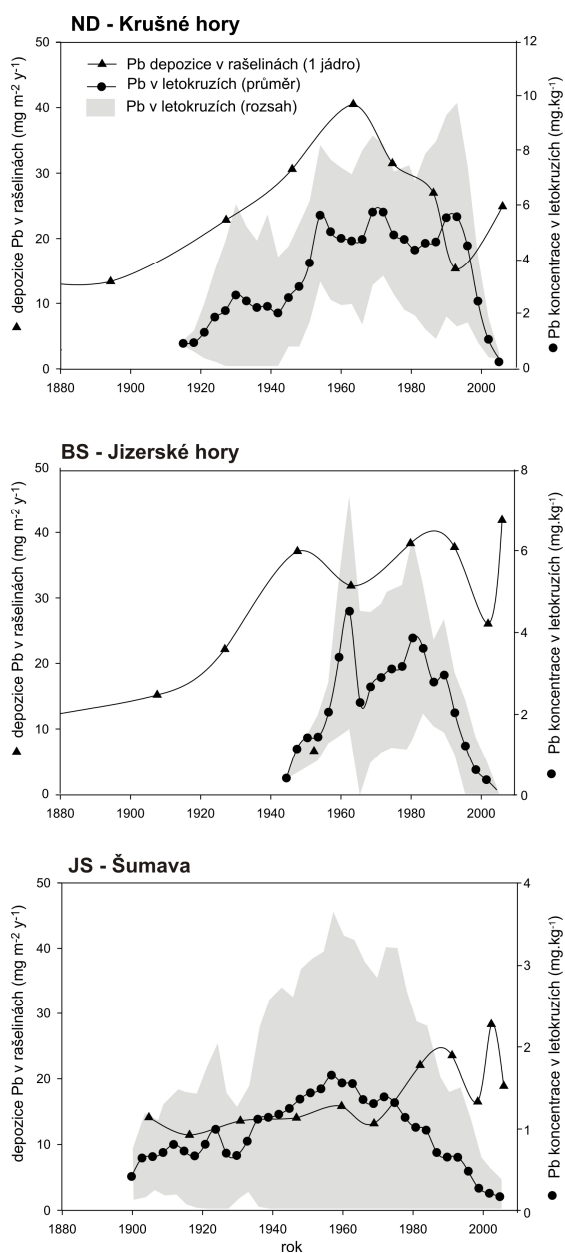
Obsahy Pb v letokruzích sledují depoziční trendy zachycené v rašelinách na všech studovaných lokalitách (Obr. 22). Letokruhy smrku v ND a BS vykazují nárůst od 50. let do druhé poloviny 90. let minulého století. Průměrné obsahy Pb v letokruzích JS vykazují pokles od maximálních obsahů v 60. letech minulého století pozvolněji, v porovnání s průmyslem ovlivněnými lokalitami.

Nejmladší partie letokruhů velmi dobře dokazují reálný pokles depozice Pb. Ojedinelý pík v gravitační depozici Pb v letech 2004–2006 (Obr. 17) se ve složení letokruhů neprojevil. K současnému celkovému znatelnému poklesu v depozici Pb na území České republiky pravděpodobně došlo vlivem zlepšování emisních limitů v metalurgii kovů, poklesu výkonu ekonomiky a její transformaci a dokončením odsíření velkých energetických zdrojů ČR, které proběhlo v letech 1996–1998 (Vejvoda et al., 1998) a také modernizaci elektrárny Turów na polské straně během let 1992 až 2004 (KWB Turow, 2011).

Podobné průběhy obsahů Pb v letokruzích na lokalitách v ČR uvádí Novák et al. (2010), kdy nejvyšší obsahy Pb pozorují na lokalitách v severní části ČR a maximální hodnoty kulminují mezi lety 1960 a 1995. Obsahy zjištěné v práci Nováka et al. (2010) však nedosahují našich hodnot. Rozdíly mohou být způsobeny prostorovou variabilitou v rámci lokalit případně řadou dalších faktorů. Na jihu území však oproti našim výsledkům nepozoruje nárůst maxim. Při podrobném srovnání distribuce Pb v letokruzích z jižní oblasti, je u 6 jader pozorovatelný velmi podobný trend jako v práci Nováka et al. (2010), pouze s velmi nepatrnými maximy kolem 60. – 80. let. U stromu S1 na lokalitě JS mají všechna 3 jádra stejné průběhy, u stromu S2 však dosahuje (1 jádro) a u stromu S3 (2 jádra) řádových rozdílů. Pouze u těchto 3 jader můžeme pozorovat také řádové rozdíly v koncentracích Mn.

Při vizuálním pozorování, byla tato jádra lehce zbarvená do žluto-hněda a rostlinná pletiva se jevila odlišně. Je možné, že vysoké obsahy Pb zjištěné u těchto 3 jader na jižní lokalitě mohou být způsobeny fyziologickými změnami dřeva či např. napadením houbami či jinými faktory. Green et al. (1981) pozorovali v částech stromů napadených infekcí mnohem vyšší obsahy vybraných prvků než ve zdravé části stromu. Zvýšené obsahy mohou také souviset s kompresí dřeva (např. tlakem, větrem, sněhem).

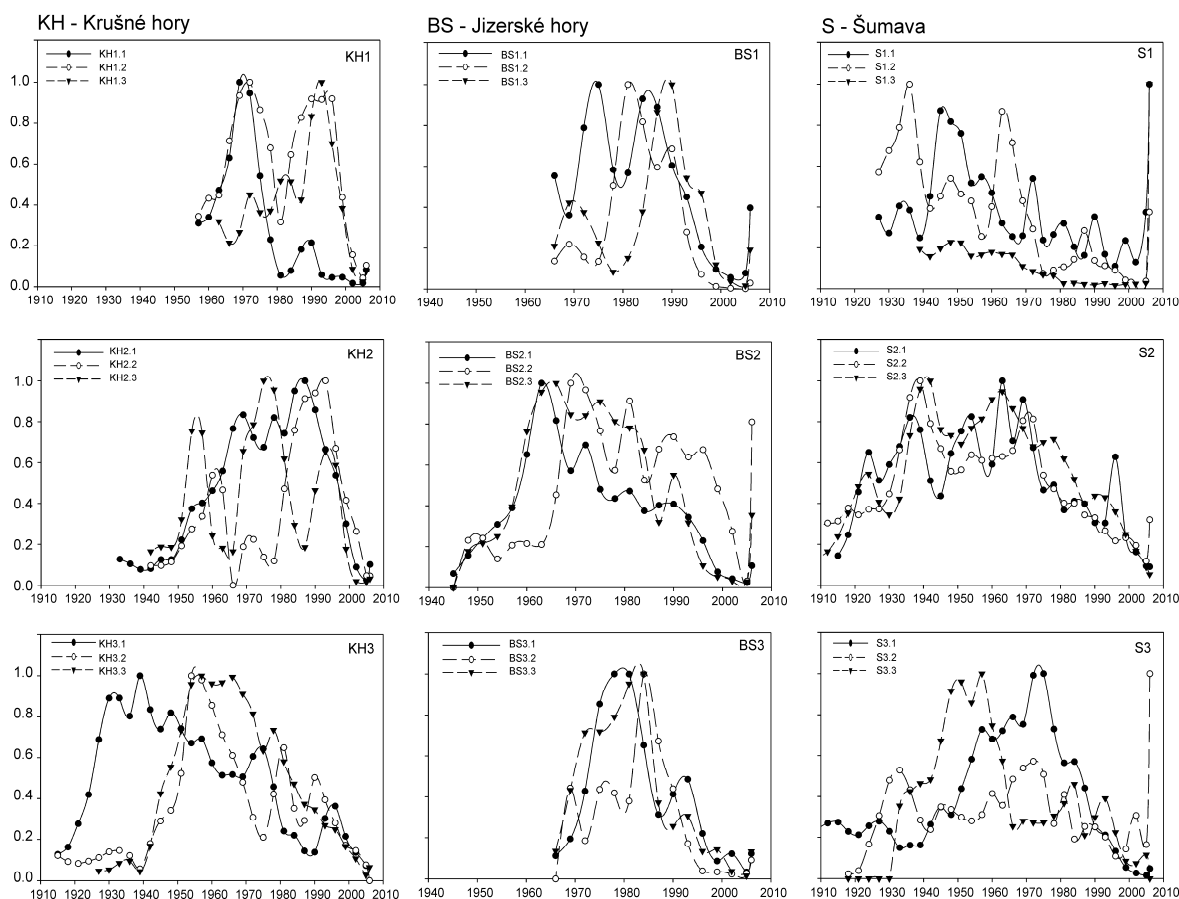
Prohaska et al. (1998) uvádí, že dřevo ze stresovaného směru má vyšší hustotu a zdá se tmavší, vlivem redukce obsahu celulózy a nárůstu obsahu ligninu. Ligninem bohaté tlakové dřevo poskytuje více vazebných pozic než dřevo na opačné straně (60–70 % kationtů se váže na hydroxylové skupiny).



Obr. 22 Obsahy Pb v letokruzích (šedivě \pm sd) a depoziční trendy zachycené v rašelinách na všech studovaných lokalitách v datovaných profilech.

V letokruzích stromů na jednotlivých lokalitách však můžeme pozorovat rozdíly v distribuci Pb v jednotlivých stromech na lokalitě (Obr. 12 a Obr. 22), ale patrné jsou i variace v rámci jednoho stromu. Velké variace v rámci jedné lokality, ale i v rámci jednoho stromu uvádějí i další autoři. Zjištěné variace mohou být způsobeny celou řadou faktorů např. lokální topografií, stářím stromu, geografickou polohou a směrem proudění vzduchu, prouděním od zdroje kontaminace, sezonními variacemi, mechanickými účinky, pH srážek a půdy, stresem, fyziologickými procesy aj. (např. McClenahan et al., 1989; Hagemeyer et al., 1994; Prohaska et al., 1998; Lageard et al., 2008; Bukata a Kyser, 2008).

Při vyhodnocení obsahů pomocí statistické normalizace (Obr. 23) je u některých stromů možné sledovat posun v maximálních hodnotách v rámci jednoho letokruhového segmentu. Průběhy jednotlivých křivek jsou velmi často podobné, avšak maxima jsou mezi sebou posunuta a mezi některými maximy v rámci jednoho stromu je možné pozorovat posun až o cca 15 let (např. mezi jádry BS1.1/B1.3; KH2.2/KH2.3; S3.1/S3.3). U jiných jader je však možné pozorovat velmi podobný až shodný trend průběhů maxim (např. u stromů KH1, BS2, BS3, S2).



Obr. 23 Výsledky průběhů statistické normalizace na jednotlivých lokalitách a maximálních hodnot Pb v rámci jednoho stromu (tři jádra z jednoho stromu). Nejvyšší hodnota zobrazuje polohu maxima.

Jeden z faktorů, který může být odpovědný za rozdíly v distribuci mezi jednotlivými stromy je, že odebírané stromy nejsou vzhledem k možnostem na daném území stejného stáří. Ovlivnění koncentrace kovů v letokruzích věkem stromu sledovali Arp a Manasc (1988). Z výsledků doporučují odebírat stromy stejného stáří. Např. Novák et al. (2010) pozoruje variace obsahů Pb v letokruzích na lokalitě Jezeří (severozápad ČR) mezi jednotlivými stromy. Současně sleduje i variace v záznamu maximálních hodnot (posun o cca 15 let).

Prohaska et al. (1998) uvádějí variace v rámci jednoho letokruhu v závislosti na geografickém směru, který způsobuje změny ve vlastnostech dřeva (např. hustoty). Zjištěná variabilita byla větší než 60 % a někteří autoři uvádějí variace i vyšší jak 100 % (McClenahan et al., 1989; Hagemeyer et al., 1994). Chunxia et al. (2008) zjistili významné variace v distribuci magnetických částic v letokruzích v závislosti na směru a výšce odběru vzorků. Letokruhy odebrané z přilehlé strany ke znečištění obsahují významně vyšší obsahy magnetických částic a stejně tak významně vyšší obsahy kovů. Směrem vzhůru docházelo k poklesu magnetických částic v letokruzích. Tento fakt může ovlivňovat distribuci Pb v oblastech s významným zdrojem kontaminace (např. spalování uhlí) a tento přímý vstup částic kůrou do letokruhů směrem ke zdroji kontaminace, může způsobovat rozdíly obsahů Pb v různých vzorcích v závislosti na směru a výšce odběru.

Také působení mechanických vlivů (např. vliv směru a intenzity proudění větru, padání sněhu), ale i výskyt konkurenční dřeviny či svah, způsobují stres. Na namáhané straně dochází ke stlačení dřeva, které pak vykazuje významné rozdíly v koncentracích prvků,

oproti nestlačenému dřevu. Letokruhy stlačeného dřeva mají vyšší hustotu a jsou většinou tmavší v důsledku nárůstu ligninu a snížení obsahu celulózy. Zvýšená koncentrace prvků ve stlačeném dřevu vzniká pravděpodobně v důsledku rozdílů v chemii dřeva. Nestresované dřevo má více celulózy než normální dřevo. Jelikož kolem 60–70 % kationtů se váže na hydroxylové skupiny, ligninem bohaté více komprimované dřevo poskytuje více vazebných míst, než dřevo na nekomprimované straně (Prohaska et al., 1998).

V některých studiích byly zjištěny změny obsahů kovů v jednotlivých letokruzích vlivem sezónních variací (MaClauchlan et al., 1987; Hagemeyer et al., 1994; Hagemeyer a Schäfer, 1995). Hagemeyer a Schäfer (1995) zjistili nejvyšší úroveň obsahu Pb v buku (*Fagus sylvatica*) mimo vegetační období (prosinec) a před pupeny (duben), zatímco na jaře a v létě byly zjištěné obsahy kovů nižší. Výkyvy v koncentracích stopových prvků ve dřevě mohou být spojeny se změnami v množství a složení mízy v xylému v průběhu roku (Hagemeyer a Schäfer, 1995). K zvýšení obsahu aminokyselin v míze xylému a k následnému zvýšení vazebné kapacity a translokace prvků, dochází na jaře (Sauter a Van Cleve, 1992). Navíc, vyšší rychlost transpiračního toku na jaře zvyšuje vyčerpání mobilních prvků v kmeni, které nejsou rychle nahrazovány kořenovým příjmem.

Někteří autoři poukazují, že radiální distribuce stopových prvků může být ovlivněna polohou hranice jádrového dřeva a běle (Chun a Hui-Yi, 1992; Hagemeyer, 1995). Toxické prvky (Cd a Pb) byly zjištěny v nízkých koncentracích v blízkosti kambia, přitom zvyšování úrovně koncentrací probíhalo směrem k centru kmene. Translokace toxických látek přes radiální svazky do jádra je možný mechanismus detoxikace bělového dřeva (Stewart, 1966). V námi studovaných letokruzích stromů z okrajových částí ČR, však tento způsob detoxikace (obohacení jádra), nebyl pozorován.

Dřevní paprsky a buňky xylému mohou vyměňovat rozpuštěné látky prostřednictvím specializovaných kontaktních buněk (Sauter, 1972). Aktivní radiální transport prvků je omezen na živé buňky bělového dřeva a přestává na hranici bělové dřevo-jádrové dřevo (Stewart, 1966). Stromy na kontrolním stanovišti (bez historického znečištění) nevykazovaly významné rozdíly Pb v koncentracích mezi jádrovým a bělovým dřevem (Guyette et al., 1991). Zvýšené obsahy Pb a Cd pozorovali (Guyette et al., 1991) pouze ve stromech rostoucích na kyselých půdách ($\text{pH} < 4.6$). Uvádějí, že hodnota půdního pH je velmi významným faktorem ovlivňujícím koncentrace Pb v xylému. Z výsledků vyplývá, že obsahy Pb a Cd v letokruzích dobře korelují s produkcí těžby Pb v dané lokalitě. Podobné závěry uvádí i Vaněk et al. (2011), poukazují na významný vliv příjmu Pb kořeny stromů.

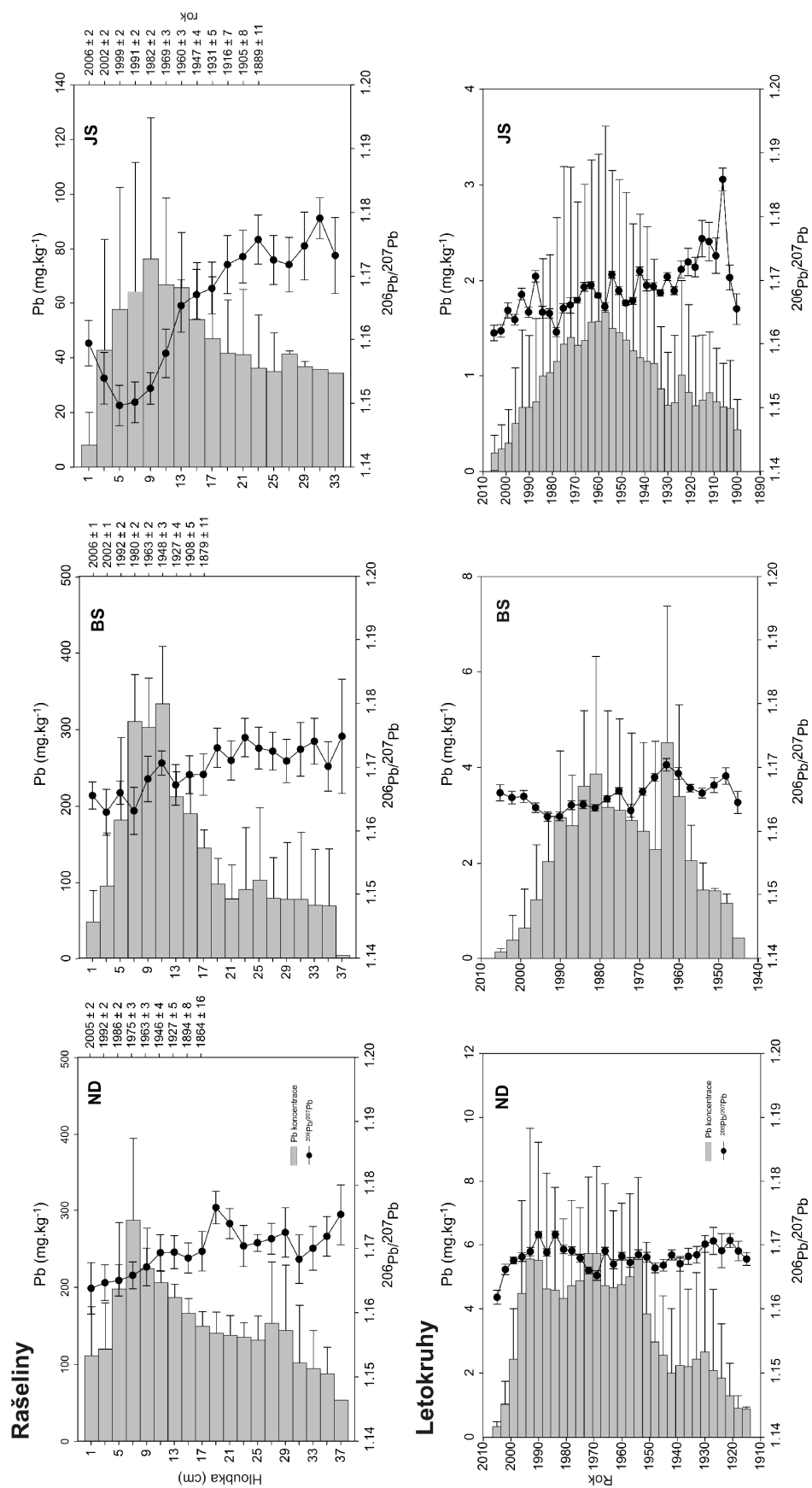
Variace v rámci jednoho stromu mohou také souviset s možnou minimální mobilitou v dřevní tkáni. Hagemeyer a Kyungwon (1995) zjistili, že velká část Cd a Pb ve dřevu borovice (*Pinus sylvestris*) byla mobilní, nebo by mohla být snadno mobilizována. Oba prvky mohou být v dřevní hmotě přítomny v různých formách, které jsou vázány různými silami. Mobilní frakce obsažené v míze xylému jsou snadno extrahovatelné vodou. Méně mobilní frakce jsou pevně vázané negativním nábojem buněčných stěn xylému a mohou je mobilizovat pouze roztoky obsahující některé ligandy. Vnitřní stěny xylému nesou permanentní záporný náboj, na který může být vázána celá řada kationtů (Dollard a Lepp, 1977). Volné Pb ionty se oproti komplexovaným vážou snadněji na dřevní tkáň. Část Pb je v míze xylému pravděpodobně přítomná v komplexované formě, která se však neváže na stěny xylému (Lepp a Dollard, 1974).

3.1.2.4 *Posouzení původu Pb v archívech pomocí izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$*

Mezi nejvýznamnější zdroje Pb, jejichž otisky se projevují v geochemických archívech v České republice, patří především litogenní Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \geq 1.2$). Pb pocházející ze spalování hnědého uhlí ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.18\text{--}1.19$; Mihaljevič et al., 2009), Pb sulfidů z variských ložisek Ag a Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.15\text{--}1.2$; Legiersky a Vaněček, 1967) a Pb aditiva automobilových benzínů ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.11$; Novák et al., 2003). Vysoce radiogenní poměry ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \geq 1.3$) mají některá uhlí se zvýšeným obsahem U. Tento typ uhlí, se však vyskytuje ojediněle a nebyl v ČR masivně používán k energetickým účelům (Mihaljevič et al. 2009). Vzhledem k výraznému ovlivnění severních lokalit zdroji z území Polska a Německa, je vhodné sledovat případné ovlivnění těmito zdroji (EMEP, 2008).

Průběh poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a obsahů v rašelinách a letokruzích je znázorněn na Obr. 24. V jednotlivých časových křivkách klesá hodnota poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vlivem vyššího zastoupení otisku antropogenního Pb. Podobné trendy průběhů izotopů v letokruzích uvádí Novák et al. (2010), kdy v oblasti Krušných hor zjistili nejvyšší poměry oproti dalším dvěma lokalitám. Průběh $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v letokruzích především na lokalitách ND a BS vykazuje vyšší variabilitu oproti rašelinným profilům.

Výrazné události směrem k vyšším poměrům $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ jsou patrné v letokruzích smrku ND od 70. do 90. let 20. století. Tento jev zaznamenaný v letokruzích je také podpořen znatelně vyššími obsahy Pb. Mohl nastat zvýšenými emisemi z velkých energetických zdrojů v oblasti, které popisují například Krejčí et al. (2001) a které se projevují na lokalitách ND a BS zvýšenou magnetickou susceptibilitou rašelin. Výkyv poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ k vyšším hodnotám se projevil na letokruzích smrku pravděpodobně vlivem intercepce jeho korunou a povrchem (lokalita je jedním z mála míst, kde byl uchován smrkový porost). Nedaleko se nacházející rašeliniště ND (kde byly odebrány vzorky rašelin) porostlé Borovicí kleč, která nemá takovou intenzitu zachytu látek z atmosféry v porovnání se smrkem a v dobách nejvyšších imisních zátěží mohlo být stromové patro na lokalitě zcela narušené. Kromě toho obsah Pb v aerosolu ve vrcholových partiích Krušných hor silně závisí na topografii horského terénu a na směru proudění vzdušných mas (Bridges et al., 2002). Jestliže docházelo k pohybu vzdušných mas z průmyslem ovlivněného údolí, bylo složení aerosolů v průměru $1.4 \times$ bohatší Pb oproti přísunu atmosférických mas z jiných směrů (Bridges et al., 2002). Na rašeliništi BS oba archívy jak v obsazích Pb, tak v poměru s vyššími hodnotami poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ukazují v 60. letech vliv zdroje obsahující Pb uhelného původu.

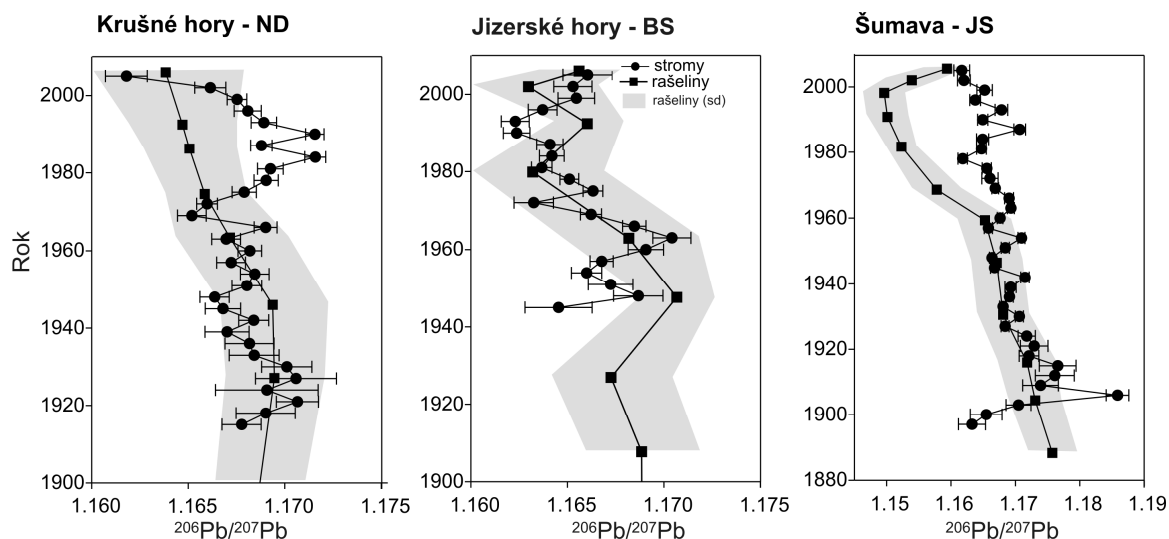


Obr. 24 Průměrné poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (\pm sd) a obsahy Pb (\pm sd) v rašelinách a letokruzích na jednotlivých lokalitách.

Nárůst obsahů Pb v letokruzích i v rašelinách kolem 60. let odpovídá nárůstu těžby a počátku spalování uhlí v elektrárně Turów, které se nachází cca 30km SZ od naší lokality (KWB Turow, 2011). Polsko patří od 60. let mezi největší zpracovatele uhlí v Evropě a lze tedy očekávat výrazné zvýšení izotopového poměru Pb, ke kterému dochází při zpracování uhlí (Hopper et al., 1991). Podobný nárůst obsahů Pb a izotopových poměrů pozoroval Hlásenský (2002) a vysvětluje jej také emisemi polské elektrárny Turów, která měla v minulosti velmi silný vliv na zánik jehličnatých lesů v oblasti jizerských hor v 70. a 80. letech (Mazurski, 1986).

Novák et al. (2010) pozorují podobný trend poměrů v letokruzích stromů na lokalitách v Krušných a Jizerských horách. Na lokalitě v Krušných horách zjistili vyšší izotopové poměry z let 70. až 90. a nižší za stejné období na lokalitě v JH. Sledované izotopové poměry jsou velmi podobné s naměřenými poměry v naší práci.

Na rašeliništi JS se oba archívy shodují v průběhu poměru Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.165\text{--}1.175$) v období přibližně mezi lety 1910–1960 (Obr. 24 a Obr. 25).



Obr. 25 Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (\pm sd, šedá oblast) v rašelinných profilech a průměrné izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (\pm sd) v letokruzích (upraveno z Přílohy I).

Nejstarší letokruhy (~ 1900) však vykazují nízké hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (< 1.165), které v tomto období prokazují možný vliv zpracování Ag-Pb rud a znečištění prostředí tímto kovem. Vzhledem k tomu, že u většiny jader je možné u nejstarších letokruhů pozorovat pokles poměrů, mohou však tyto změny souviset např. s příjmem kovů do letokruhů. Je zajímavé zjištění, že při relativně vysokých depozičních tocích Pb zaznamenaných v rašelinách JS jsou obsahy Pb v nejstarších letokruzích nízké. Tento trend je možné sledovat i na lokalitě BS. Může to souviset s nižším intercepčním zachytem listů, popř. kůrou vzhledem k nižší zachytové ploše. Je možné také vysvětlení, že v začátku růstu dřevin fungují lépe blokační mechanismy příjmu kořeny. Někteří autoři poukazují, že mladé stromy, dříve než vytvoří jádrové dřevo, nereflektují změny obsahů Pb v půdě (De Walle et al., 1995).

Ve zbylém časovém úseku rašeliny vykazují pokles v poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (< 1.16) v 80. a 90. letech 20. století. Tento pokles může být způsobený automobilovými aditivami s nižšími izotopovými poměry (např. Le Roux et al., 2008). Pokles je možné pozorovat na celé řadě evropských lokalit. Na našem území však byl pozorován vyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ způsobený

automobilovými aditivami. Vyšší poměry, oproti rašelinám zkoumaných v západní Evropě, byly zjištěny na jiných lokalitách v ČR a Polsku (Novák et al., 2003; De Vleeschouwer et al., 2009). Pravděpodobně tyto vyšší poměry poukazují na výraznější ovlivnění jinými zdroji než automobilovou dopravou (s využitím benzínu s nízkým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). V blízkosti této lokality se nenachází výrazné zdroje vehikulárních emisí Pb a dálkový přenos vzniklého Pb, je často diskutován. Někteří autoři poukazují na ovlivnění okolí způsobené automobily v řádech desítek metrů (Ault et al., 1970; Collins, 1984; Sucharová et al., 2011). Je také pravděpodobné, že benzín využívaný na našem území měl vyšší izotopové poměry než benzín v okolních západních zemích. V závislosti na výrazném vlivu SSSR lze očekávat, že k výrobě olovnatého benzínu bylo v zemích RVHP využíváno Pb z těchto lokalit. Změny v izotopovém složení mezi západem a východem lze vidět např. ve studii Hopper et al. (1991), kteří při studiu atmosférického aerosolu v roce 1988 zjistili významné variace poměrů izotopů v závislosti na převládajícím atmosférickém proudění. Zjistili, že izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v aerosolu v roce 1988 byly nejvyšší z oblasti východní Evropy (1.160–1.185), nižší v oblasti Ruska (1.148–1.162) a Severní Evropy (1.222–1.135) a nejnižší v západní Evropě (1.13–1.155). Při měření izotopových poměrů v benzínu v roce 1988 byly v Polském benzínu zjištěny poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.174 \pm 0.005$, oproti tomu např. ve Vídni poměry 1.111 ± 0.005 .

Novák et al. (2003) uvádí, že hlavní rozdíl v izotopových poměrech mezi východem a západem je způsoben vzájemným poměrem mezi emisemi Pb ze spalování a průmyslu vs. Pb uvolňovaného dopravou. Vzhledem k tomu, že izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v atmosféře ve východní Evropě jsou ovlivňovány především spalováním uhlí a zpracováním rud, dosahují tyto poměry hodnot kolem 1.15. Na rozdíl od západní Evropy, více ovlivněné automobilovým benzínem, je tento poměr nižší (1.11).

Někteří autoři (např. Reimann et al., 2009; Sucharová et al., 2011) se domnívají, že snížené poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mohou souviset s biologickou činností a s kvalitou organické hmoty, kdy při vysokých hodnotách poměru C/N organické hmoty byly zjištěny nízké poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (staticky významná záporná korelace).

Křivka $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v letokruzích u lokality JS má na rozdíl od rašelin řadu drobných výkyvů směrem k vyšším nebo nižším hodnotám tohoto poměru, výrazný pokles poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ však letokruhy na rozdíl od rašelin nevykazují. To může pravděpodobně souviset s rozdílností v příjmu Pb či s následnými procesy probíhajícími v archívech. Podobné zjištění uvádí Novák et al. (2010), kdy v rašelině na jihu území sledují pokles poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ od 50. do 80. let, naopak letokruhy stromů tento trend poklesu poměru nevykazují. Tento pokles v rašelinách je pravděpodobně způsoben vlivem depozice Pb pocházející ze spalování benzínu, především v západní Evropě, které mají nízké izotopové poměry (Komárek et al., 2008; Hopper et al., 1991 aj.).

Čonková a Kubiznaková (2008) při studiu korových kapes na lokalitě Blanický les (na jihu ČR) sledují od 60. do 90. let pokles izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na hodnoty kolem 1.146, což odpovídá hodnotám v našich rašelinách ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.149 \pm 0.003$) i hodnotám v rašelinových profilech na jihu území (Novák et al., 2008; Novák et al., 2010). V případě, že by převládající cestou vstupu Pb do letokruhů byla kůra, musely by se nižší obsahy objevit v letokruzích. Zjištěné vyšší poměry izotopů v letokruzích stromů oproti rašelinám, tak pravděpodobně souvisí s kořenovým příjmem, který způsobuje homogenizaci signálu antropogenního znečištění a litogenního podílu. Rozdíl však může také souviset s procesy, které probíhají v jednotlivých archívech.

Jedním z často diskutovaných aspektů problematického uplatnění letokruhů jako archívu je kořenový příjem. Změny ve složení letokruhů způsobené změnou chemismu půd se projevují s výrazným zpožděním ve srovnání s mimokořenovým příjmem (Watmough, 1999). Půdy na studovaných lokalitách mají $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ v intervalu 3.4–4.3 (lokalita v blízkosti ND - Mihaljevič et al., 2010), lokalita v blízkosti BS má $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 3.2–5.1 (Tejnecký et al., 2010) a lesní půdy v blízkosti JS mají $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 3.8–4 (Šantrůčková et al., 2007). Nízké pH mobilizuje řadu prvků včetně Pb a způsobuje jeho vyšší kořenový příjem (Bukata a Kyser, 2008). Vaněk et al. (2011) při studiu distribuce prvků v letokruzích zjistili vyšší obsahy Pb v letokruzích stromů, které se nacházejí na méně kontaminované lokalitě (více vzdálené od zdroje). Snížení dostupnosti (příjmu Pb) na více kontaminované lokalitě, může být způsobeno nízkou dostupností z půdy. Na více ovlivněné lokalitě se zjištěné Pb vyskytovalo v půdě především v nevýměnných pozicích (stabilních frakcích), kromě toho mírně alkalická půda (Leptosol) $\text{pH} \sim 7\text{--}8$ způsobuje účinnou retenci výměnného Pb v půdním sorpčním komplexu a autoři se domnívají, že hlavním vstupem Pb do letokruhů dochází kořenovým příjmem z půdy. Na vyšší kořenový příjem s poklesem pH půdy poukazují i např. Watmough a Hutchinson (1999) a Hutchinson et al. (1998), kteří sledovali nárůst stopových kovů při změně pH bez změny v depozici prvků.

Emmanuel a Erel (2002) studovali distribuci Pb mezi hlavními komponenty půd a jejich izotopové složení na místě odběru našich vzorků letokruhů ND. V povrchové vrstvě půdy (0–11 cm) je 40–50 % celkového Pb vázáno ve výměnných a povrchově vázaných pozicích a toto Pb má poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.16\text{--}1.17$. Pb v hlubších částech profilu je vázáno převážně na silikáty a má izotopové složení litogenního Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.2$). Z modelování údajů depozice okyselujících oxidů a jejich vlivu na pH prostředí (Majer et al. 2003) je patrný pokles pH půd k minimálním hodnotám při maximálních emisích ze spalování uhlí v 80. letech minulého století. Při mobilizaci dostupných forem Pb z maximálně acidifikovaných půd by se Pb s nízkými poměry měly objevit v xylému studovaných dřevin. V 70–90. letech je však na letokruzích z ND patrný posun od nízkých hodnot k vyšším poměrům. Tomu odpovídá pravděpodobnější ovlivnění letokruhů zdrojem s vyšším poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, kterým mohly být atmosférické částice pocházející ze spalování uhlí z přilehlé hnědouhelné pánve (přímý vstup). Vyšší poměry mohou být však také způsobeny případným kořenovým příjmem Pb z hlubších částí půdního profilu, které jsou ovlivněny litogenním Pb s vyššími poměry (Novák et al., 2010; Savard et al. 2006). Vyšší poměry u povrchu rašelinných profilů mohou být také způsobeny větrnou erozí a resuspencí prашného aerosolu Pb z půdy, což může vysvětlovat vyšší obsahy Sc, V, Zr a vyšší poměry izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Resuspendované částice z kontaminovaných zemědělských, průmyslem zasažených a městských půd mohou mít významný vliv na atmosférický tok Pb. Na Obr. 21 můžeme pozorovat, že na severu území ČR je tok způsobený větrem resuspendovanými částicemi větší než atmosférické emise a více jak 80 % antropogenních emisí Pb pochází z oblastí mimo ČR (EMEP, 2007).

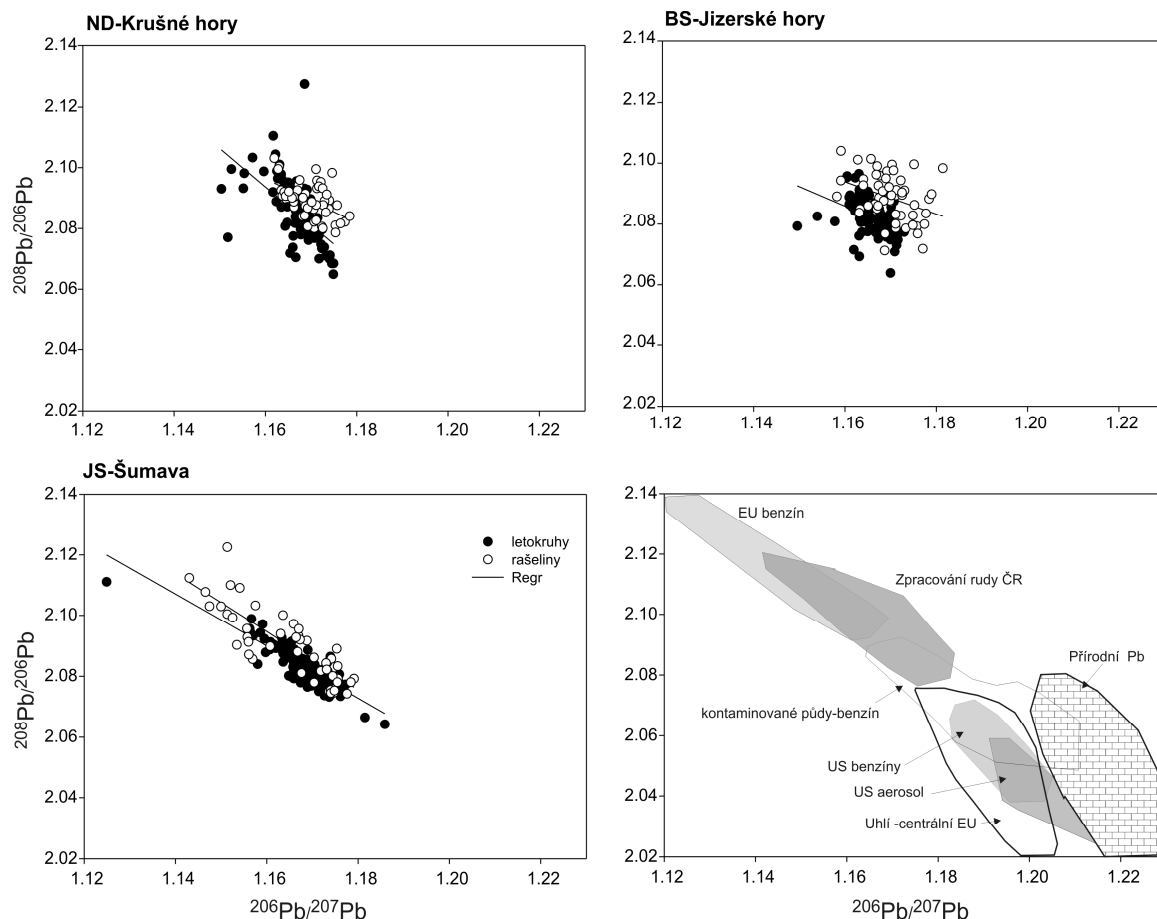
Vyšší izotopové poměry v letokruzích stromů oproti rašelinným profilům pozorovali i jiní autoři (Bindler et al., 2004; Novák et al., 2010). Rozdíly izotopových poměrů mezi rašelinnými profily a letokruhy je možné sledovat především v živé části rašelinných profilů (či s nižším stupněm dekompozice) a v aktivních letokruzích běle (Novák et al., 2010). Tyto rozdíly pravděpodobně souvisí s rozdíly v příjmu Pb či s následnými procesy probíhající v archívech. Rozdíl může také souviset s blízkostí zdroje od archívu (rašeliny a letokruhy v oblasti KH byly odebrány cca 800 m od sebe). Novák et al. (2010) zjistili, že izotopové poměry v letokruzích stromů, které se nacházejí blíže zdroje, lépe odrážejí izotopové

signatury zdroje kontaminace než vzdálené stromy, což pravděpodobně souvisí s velikostí částic, transportní vzdáleností a převládajícím vstupem Pb do dřevní hmoty. Tyto rozdíly mohou souviset s rozdílnou nadmořskou výškou, velikostí a složením emitovaných forem, geologickým pozadím aj.

Pro rozlišení různých zdrojů znečištění je také využíváno tzv. troj-izotopového grafu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Obr. 26). U lokalit ND a BS je možné pozorovat, že izotopové signatury Pb v rašelinách a letokruzích, jsou mezi těmito lokalitami velmi podobné a hodnoty izotopicky spadají mezi oblast typickou pro uhelnou frakci a poměry charakteristické pro evropský olovnatý benzín Obr. 26d) (viz odd. 1.2). V této oblasti poměrů izotopů se však vyskytuje i Pb pocházející ze zpracování a úpravy rud Pb (Komárek et al., 2008; Ettler et al., 2004). Poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ kolem 1.174, byly však také sledovány v benzínech ve východní části Evropy (Hopper et al., 1991). Na lokalitě JS je možné oproti lokalitám na severu území, pozorovat výrazné ovlivnění Pb pocházejícím ze spalování benzínu. Oblast ND a BS je vystavena lokálními zdroji (průmysl, těžba a zpracování uhlí) a ty mají významný dopad na převládající izotopové poměry. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ jsou oproti izotopovému poměru v uhelné hmotě méně radiogenní a lze tedy uvažovat o podílu Pb pocházejícího ze spalování benzínu. Jednotlivé zdroje Pb a jejich vzájemný poměr, je však možné odlišit jen velmi obtížně (Vaněk et al., 2011; Reimann et al., 2008).

Velmi zajímavý je nepatrný posun izotopových poměrů $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ zaznamenaných v rašelinných profilech, oproti letokruhovým vzorkům u lokalit ND a BS. U vzorků v nejméně zasažené oblasti Šumavy-JS tento rozdíl v poměrech $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ není zřejmý. Tento posun může souviset s rozdílnou formou a způsobem vstupu Pb do jednotlivých archívů. Vysvětlení tohoto rozdílu však vyžaduje dalšího zkoumání.

Oba studované archívy se rámcově shodují v průběhu množství a charakteru převažujícího zdroje deponovaného Pb (Obr. 22, Obr. 24, Obr. 26). Odlišnost záznamů pravděpodobně vyplývá jednak z delšího časového úseku, které v sobě archívují jednotlivé segmenty rašelin, chyb při modelovém určení stáří částí jednotlivých rašelinných jader, ale i z možných rozdílů v příjmu Pb do rašelin a na povrch studovaných smrků.



Obr. 26 Troj-izotopový graf závislosti poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v rašelinách a letokruzích stromu a) Krušné hory - ND b) Jizerské hory – BS c) Šumava – JS, d) zobrazující typické izotopové poměry různých zdrojů (upraveno z Ettler et al., 2004; Komárek et al., 2008).

Zatímco do rašelin na volné ploše se dostává Pb gravitační deposicí (tj. ve srážkách, sněhu případně spadu prašných částic), v korunách smrku se kromě gravitační deposice Pb uplatní intercepce částic, mlhy a námrazy (Bredemeier, 1988), které se následně dostanou do xylému přes kůru případně listy. Mlhy obsahují zpravidla více rozpuštěných komponent než dešťové srážky sbírané během stejného období (Bridges et al., 2002; Ali et al., 2004; Doušová et al., 2007). Podmínky, které panují na rašeliništích v době odběru, zejména nepřítomnost dřevin, však mohly být zcela rozdílné v nedávné minulosti.

3.1.2.5 Původ Hg v rašelinách

Průběhy koncentračních křivek Hg z okrajových částí ČR mají velmi podobný trend (Obr. 24). Nejnižší obsahy můžeme pozorovat při bázi profilů, kdy od přelomu 20. století můžeme sledovat nárůst obsahů s přípovrchovými maximy a od 90. let 20. století dochází opět k poklesu obsahů.

Vzhledem k relativně vyšším obsahům Hg zjištěným v nejhlubších vrstvách (při bázích profilů) oproti jiným autorům můžeme usuzovat, že i nejhlubší části profilů jsou částečně ovlivněny lidskou činností. Jako pozadíové hodnoty jsou uváděny hodnoty obsahů Hg kolem $5-30 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Bindler, 2003; Barraclough a Shotyk, 2003). Naše profily jsou relativně krátké (max. do 40 cm) a nereprezentují tak zřejmě pozadíové hodnoty bez ovlivnění lidskou činností.

Na všech lokalitách můžeme pozorovat podpovrchová maxima. Na lokalitách na severu území kolem hloubky 5-12cm a na lokalitě na jihu území hlouběji přibližně 10-15cm (Obr. 14). Rozdíly je možné sledovat i v obsazích Hg, kdy na jihu území (JS) jsou maximální obsahy Hg v profilech přibližně 3x nižší než koncentrace na severu území. Malé variace jsou patrné i na jednotlivých lokalitách avšak celkový trend je velmi podobný.

Největší koncentrace byly naměřeny v profilu z oblasti Krušných hor v rašelinách z ND v hloubce 4-8cm, což odpovídá období mezi lety 1975 (± 2) až 1985 (± 2). V oblasti BS byla naměřena maxima v hloubce 6-10 cm a zjištěné staří pro tuto hloubku spadá mezi roky 1963 a 1980 (± 2). Na lokalitě JS na jihu území se maximální obsahy Hg vyskytují mezi lety 1947 (± 4) a 1982 (± 2).

Pozorovaná maxima obsahů Hg a Pb na lokalitách ND, BS připadají na období 60. až 80. let 20. století. Podobný trend je možno pozorovat i na jiných lokalitách v Evropě. Např. Farmer et al. (2009) uvádění nárůst obsahů Hg ve 4 Skotských rašeliništích s maximy mezi lety 1926 a 1973 (maximálními obsahy $515-663 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Největší emise Hg v celosvětovém měřítku odpovídá konci 70. let a začátku 80. let 20. století, kdy byly odhadnuty emise na 3500 tun Hg za rok. Toto maximum bylo pravděpodobně způsobeno vzrůstající poptávkou po elektřině a teple, které byly produkovány ve zdrojích spalujících uhlí.

K poklesu depozice obou prvků dochází na území ČR i v celé Evropě od 90. let. V západní Evropě od 80. let 20. století dochází k poklesu emisí Hg způsobeným zřejmě instalováním odlučovacích zařízení emisí, především vysoce účinné elektrostatické odlučovače (začátek od 80. let) a odsiřovacími technologiemi (FGD) (konec 80. let). V oblasti střední a východní Evropy dochází k poklesu emisí Hg mezi sledovanými lety 1990 a 1995. Důvodem byl pokles průmyslové aktivity (Pacyna et al., 2006) a modernizace elektrárenských provozů v období 1996-1998 na území ČR (Vejvoda et al., 1998) a během let 1992 až 2004 na polské straně (KWB Turow, 2011).

Kromě samotného zvýšeného atmosférického toku Hg může být distribuce Hg závislá na celé řadě faktorů. Obsah Hg v rašelině může být ovlivněn např. teplotou, botanickým složením rašeliniště, obsahem popela, hustotou a stupněm (dekompozice, humifikace, fermentace) rostlin v rašeliništi, obsahem organické hmoty, dusíku, uhlíku nebo redoxními podmínkami (Biester et al., 2003, 2007; Golovatskaya a Lyapina, 2009; Rydberg et al., 2010).

Kromě jednoho jádra z Krušných hor (ND1), byla na všech lokalitách zjištěna korelace Hg s obsahy S. Byla zjištěna významná korelace mezi obsahy Hg a obsahy Pb ($R=0.77$, $P < 0.001$) (Obr. 27). Givélet et al. (2003) pozorovali významnou korelaci mezi maximy Pb a Hg v rašelinných profilech a předpokládají podobně imobilní chování Hg jako Pb.

Chiaradia a Cupelin (2000) zjistili, že zvýšené obsahy Hg významně korelují s vehikulárním olovem. Vzhledem k poklesu izotopových poměrů zjištěných na lokalitě JS, lze předpokládat vliv vehikulárních emisí na distribuci Pb a Hg na jižní lokalitě JS.

Rtuť je transportována především jako Hg(0) v plynné fázi s dobou setrvání v atmosféře mezi 1-2 lety. Pb je transportováno především jako aerosol s dobou setrvání cca 1 týden (Hutchinson a Meema, 1987). Kylander et al. (2010) uvádějí, že záznam Pb v rašelinných profilech odráží především lokální (< 10 km) a regionální transport (10–500 km), spíše než globální. Podobné průběhy Pb i Hg mohou tak poukazovat na stejný lokální zdroj více než na globální cyklus. Zvýšené obsahy Hg a Pb na severu území jsou pravděpodobně způsobeny těžbou a následným spalováním uhlí v tepelných elektrárnách. Novák et al. (2003) uvádějí, že více jak 75 % emitovaného Pb na severu území ČR je spojeno se zpracováním uhlí.

Uhelná hmota představuje významný zdroj emisí Hg. Rtuť se v uhlí vyskytuje nejméně ve třech formách: vázaná na sulfidy, organickou hmotu a jíly. Glodek a Pacyna (2009) uvádějí, že 65-75 % Hg v uhlí je obsaženo v sulfidech. Koncentrace Hg v uhlí se pohybuje mezi 0.01 a 1.5 mg.kg⁻¹. Zvýšené obsahy Hg vykazují uhlí obsahující více pyritu a markazitu, oproti tomu uhlí s nízkými obsahy síry mají nižší obsah Hg. Obsahy Hg v pyritu závisí především na čase vzniku a chemickém složení formujících fluid a mohou se pohybovat v řádech mg.kg⁻¹ (Pacyna et al., 2006). Pešek et al. (2005) při studiu obsahů Hg v uhlí ČR zjistili nejvyšší obsahy Hg v uhlí Sokolovské pánvi, kde se koncentrace pohybovali mezi 0.2 a 4.9 mg.kg⁻¹ (průměr 0.9 mg.kg⁻¹). Průměrné hodnoty Hg v uhelných pánvích České republiky byly od 0.008 do 0.9 mg.kg⁻¹. Glodek a Pacyna (2009) uvádějí jako průměrnou hodnotu Polského černého uhlí kolem 0.14 mg.kg⁻¹.

Množství emitované Hg z tepelných elektráren závisí především na použité technologii pro zachyt jednotlivých forem Hg, provozních podmínkách a typu uhlí (Glodek a Pacyna, 2009). V emisích bylo zjištěno, že více jak 99.5 % obsažené Hg se vyskytuje v plynné formě Hg(0) a část emitovaná ve formě částic je velmi nízká. Zachyt rtuťi ve spalínách ve formě Hg(0) je oproti ostatním formám Hg (vázané na částice) či Hg(II) (oxidované sloučeniny Hg) velmi obtížný a je nutné k celkové minimalizaci úniku Hg do prostředí využívat celou řadu technologií (Yokoyama et al., 2000).

Odsiřovací zařízení (FGD-Flue-gas desulfurization) snižuje významně nejen emise SO₂, ale také emise Hg. Účinnost zachytu Hg v FGD se pohybuje mezi 30–50 %, avšak suchý systém má ještě větší účinnost a to od 35 do 85 %. Oproti tomu samotný EPSs (elektrostatický odlučovač) odstraní pouze kolem 10 % Hg obsažené v kouřovém plynu (Pacyna et al., 2006; Glodek a Pacyna, 2009). Velmi důležitá je technologie odstraňování samotných sulfidických forem z uhelné hmoty vstupující do spalovacího procesu, čímž se významně snižuje množství emitované Hg.

Ve svrchních částech profilů můžeme na všech 3 okrajových lokalitách pozorovat pokles obsahu Hg od počátku 90. let 20. století. Tento pokles je pravděpodobně způsoben restrukturalizací těžkého průmyslu (1990–2000) a zavedením odsiřovacích zařízení v hnědouhelných elektrárnách mezi lety 1994–1998 (Sucharová a Suchara, 2004; Vejvoda et al., 1998). Během 90. let došlo k poklesu emisí antropogenních částic (cca o 38 %) i na polské straně, především vlivem zavedení účinných technologií pro zachyt emisí v Polském průmyslu (Bykowszczenko et al., 2006). Šakalys et al. (2009) v mechu na území ČR pozorují celkový pokles průměrné koncentrace kovů mezi lety 1995 a 2005. Průměrný obsah

Hg ve vzorcích mechů v roce 1995 na území České republiky dosahuje hodnoty $71.6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($n=195$) a v roce 2005 průměrný obsah Hg v mechu je již $48 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($n=283$). Tento trend odpovídá i poklesu množství antropogenních emisí Hg do atmosféry. V Evropě je uváděn pokles antropogenních emisí o ca 72 % z 860 tun v roce 1980 na 239 tun v 2000 (Pacyna et al., 2006). Tento pokles obsahu Hg ve svrchních 8 cm jader může být také vysvětlen tak, že vrchní část profilu tvořená čerstvou či málo degradovanou vrstvou rostlin a jejich kořenů ve svrchních 4 cm rašeliny má pro Hg nízkou retenční schopnost (Biester et al., 2003).

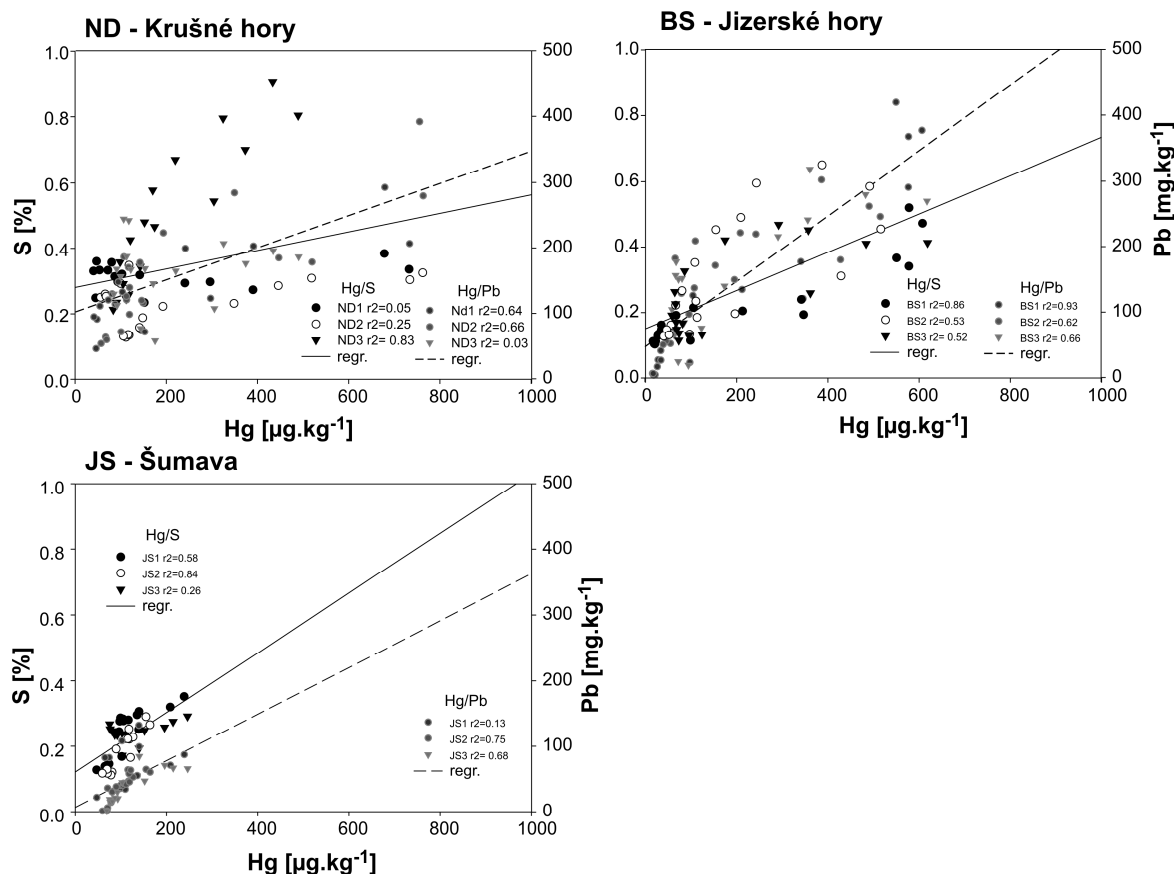
Rtuť může být absorbována na oxidy Fe a Mn. Tyto oxidy vznikají procesem, kdy Fe(II) a Mn(II) v anoxické zóně sedimentů difúzí stoupají nahoru a následně se oxidují (Gobeil et al., 1999). Vazba Hg na oxidované formy Fe a Mn se v našich profilech nepotvrdila a předpokládáme, že Hg je vázána převážně na organickou hmotu.

Obsahy síry korelují s průběhy Hg a Pb (Obr. 14 a Obr. 27). Podobné průběhy mezi Pb a S v rašelinách pozorovali i jiní autoři (De Vleeschouwer et al., 2009), kteří v rašelinách na polské lokalitě Slowinskie Bloto pozorovali úzkou korelaci ($r^2=0.96$). Lokalita však nebyla tak zasažena depozicí S jako lokality na jiho-západě Polska a severu ČR. Zacccone et al. (2009) pozorovali v rašelinných profilech podobné průběhy S a množství huminových kyselin (HA). Uvádějí, že více jak 42 % S v rašelině je obsažené v HA, které obsahují thiolové funkční skupiny pevně vázající Hg ve stabilních komplexech.

Oblast Krušných hor se nachází v regionu s vysokou koncentrací těžkého průmyslu. Jako hlavní zdroje znečištění v tomto regionu můžeme považovat těžbu a spalování uhlí a následně chemický průmysl. V oblasti Krušný hor převažovala suchá deposice síry (61–75 %), která se uplatňuje hlavně v zimních měsících. Těžba uhlí v Mostecké pánvi začala během 90. let 19. století s nárůstem po II. světové válce, kulminovala v roce 1988. Od této doby dochází k poklesu do dnešních dnů (Novák et al., 2000). Celkový obsah síry v severočeské pánvi vychází kolem 1.5 hm. % a je významně ovlivněn přítomností disulfidů železa (Bouška a Pešek, 1999).

Od roku 1994 docházelo v rámci programu snižování emisí k postupné instalaci odsiřovacích zařízení do elektráren v ČR. V roce 1998 byl program naplněn a hlavní tepelné elektrárny byly odsířeny. Emise SO_2 poklesly o 40 % ve srovnání se 70. lety 20. století, stejně tak byl pozorován pokles produkce NO_x a prachu (Bouška a Pešek, 1999).

Chování síry v rašelině, však může být ovlivněno celou řadou vlivů (mobilitou, bakteriální redukcí síranů, biologickou aktivitou aj.) (Novák et al., 2005 a, b). Někteří autoři poukazují na mobilitu S při studiu rašelinných profilů (Novák et al., 2005a), avšak jiné studie využívají rašelinné profily k rekonstrukci depozice S (Jeker a Krähenbühl, 2001). Před využitím S v rašelině jako indikátoru antropogenních aktivit je však vhodné sledovat další parametry jako jsou např. pH vody, fluktuaci hladiny, speciace S, obsah S v pórové vodě (De Vleeschouwer et al., 2009).



Obr. 27 Závislosti obsahů Pb, Hg a S v rašelinných profilech ND, BS a JS. Zobrazeny jsou korelační koeficienty jednotlivých jader.

3.1.2.6 Depoziční rychlosti Hg

Podobné trendy v depozičních rychlostech (DR) olova ($\text{mg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$) a rtuti ($\mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$), které je možné pozorovat na lokalitách ND a BS, mohou poukazovat na společný zdroj těchto prvků ($R = 0.74$, $p < 0.001$). V oblasti JS (Šumava) je možné pozorovat posun v období maximálních hodnot DR Hg a DR Pb (1960 resp. 1982) (Obr. 16).

Nejvyšší akumulací poměry Hg i Pb můžeme pozorovat na lokalitě ND v Krušných horách, následně na lokalitě BS v Jizerských horách a nejnižší v jižní části území JS (Šumava). Na všech lokalitách začínají akumulací poměry kovů vzrůstat kolem 20. let 20. století a maximální hodnoty kulminují kolem let 1960-1990. Vzhledem k omezenému dosahu datovací metody ^{210}Pb cca 150 let, nebylo možné stanovit DR Hg při bázi rašelinných profilů a pokusit se tak určit předindustriální „přirozený atmosférický tok“ Hg. DR Hg je nejnižší u profilů na lokalitách ND a BS, kde byly spočteny DR Hg kolem roku 1860 ($17 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$) a 1880 ($11 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$). Tyto hodnoty DR Hg poukazují na ovlivnění průmyslovou činností, neboť hodnoty depozičního toku Hg před industrializací jsou autory uváděny okolo 0.3 to $8 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ (Shotyk et al., 2003; Barraclough a Shotyk, 2003). Vyšší DR Hg zjištěné na lokalitě JS kolem roku 1890 ($30 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$) jsou pravděpodobně způsobeny vlivem zvýšeného minerálního podílu (např. pozorovaný nárůst popela a Sc) datovaného jádra v nižších vrstvách profilů, což způsobuje nadhodnocení DR.

Na všech třech lokalitách je možné pozorovat nárůst akumulace deponovaných prvků Hg a Pb od 20. let 20. století s maximálními akumulací poměry mezi 50. až 80. lety

20. století. Maximální hodnoty akumulčního poměru Hg byly zjištěny na lokalitě ND v Krušných horách s DR Hg kolem $106 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ v 60. letech 20. století. Na lokalitě BS se maximální hodnoty Hg DR vyskytují mezi roky 1960 a 1990 s píkem DR $90 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$. V oblasti Šumavy (JS) byly maximální DR Hg kolem $43 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ zjištěny kolem roku 1959. Na této lokalitě však můžeme pozorovat posun mezi hlavními maximy DR Hg a Pb. Zjištěné vyšší depozice na severu území jsou pravděpodobně způsobeny lokálními zdroji, především těžbou a následným využitím. Nárůst atmosférické depozice Hg v Evropě během 1960 – 1990 uvádí řada autorů (Farmer et al., 2009; Shotyk et al., 2003). Farmer et al. (2009) uvádí maximální depozice Hg v 70. letech 20. století, kdy maximální hodnoty dosahují hodnot od 51 do $85 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$. Na studované oblasti v Dánsku se hodnoty DR Hg pohybovaly až kolem $184 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ (Shotyk et al., 2003).

V námi studovaných profilech z okrajových částí ČR dochází během 80. – 90. let 20. století k poklesu DR Hg (JS: $15 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$, BS: $34 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ a ND: $44 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$). Tento pokles odpovídá vývoji emisí Hg v Evropě (Obr. 5) sledovanému mezi lety 1980 a 2005 (Pacyna et al., 2009). Pokles DR Hg během let 1990–2000 můžeme sledovat i na jiných Evropských lokalitách. Farmer et al. (2009) poukazují na pokles DR Hg během let 1990–2000 v profilech Skotských rašeliníšť s hodnotami $27 \pm 15 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$. Uvádějí, že tyto hodnoty jsou vyšší oproti měřeným hodnotám v mokré depozici. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben dalšími vstupy, především suchou depozicí na povrchu rašeliníšť (Fitzgerald a Lamborg, 2005; Biester et al., 2007). Recentní DR Hg ze Švýcarských rašelin jsou uváděny kolem $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ (Barracough a Shotyk, 2003). Bindler (2003) pozoruje v recentních částech profilů rašeliny maximální hodnoty obsahu Hg v korelaci s maximy DR Hg $23\text{--}25 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ (1942–1991) a od roku 1991 pozoruje pokles o 30 % na hodnoty okolo $17 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$.

Ve vrchní části datovaných profilů je však možné sledovat nárůst DR Hg, kdy v živých rostlinách vychází DR Hg mezi 40 a $46 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$. Průměrné depozice Hg v ČR jsou pro rok 2006 uváděny kolem $23 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ (Obr. 28), avšak více jak 42 % antropogenních depozic Hg na území ČR pochází mimo toto území a např. na jihu Polska se depozice Hg pohybují až kolem $30\text{--}50 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ (průměr 2006 $\sim 28 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$) (EMEP, 2008).

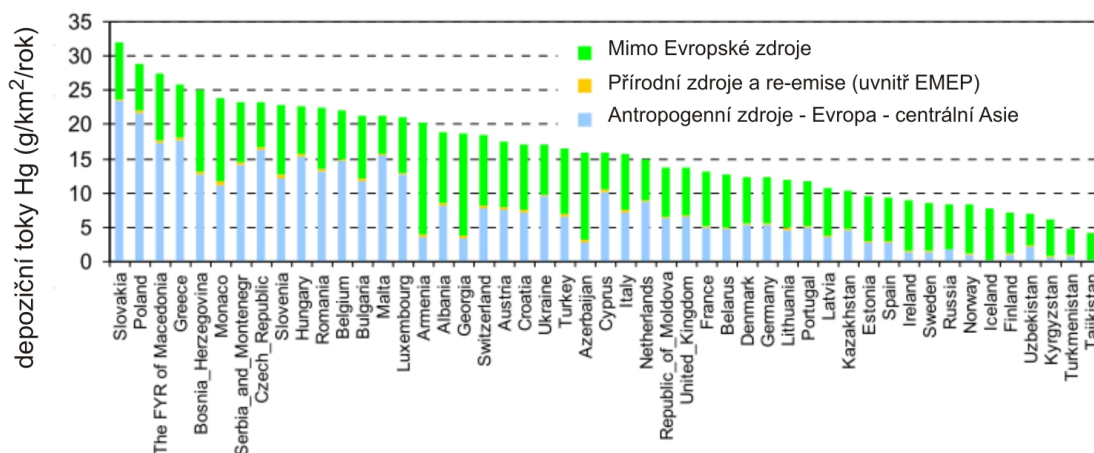
Biester et al. (2003) předpokládá, že vysoký akumulční poměr rašelin ve svrchních vrstvách rašeliny nadhodnocuje DR pro tuto vrstvu sledovaných kovů. Jiní autoři tento předpoklad nepotvrzují a Zaccone et al. (2009) zjistili nejvyšší obsahy Hg ve svrchních částech rašelin s nízkým stupněm humifikace a poukazují na skutečnost, že nejdůležitějším faktorem jsou změny v atmosférické depozici. Podobné výsledky uvádějí i autoři, kteří při měření množství huminových kyselin v rašelinách (jako míru stupně humifikace) zjistili, že některé z největších koncentrací rtuti byly nalezeny ve špatně rozložených částech rašelin (např. Barracough a Shotyk, 2003; Givélet et al., 2003; Shotyk et al., 2005).

Chyba v určení DR Hg může být také způsobena chybou měření hustoty rašeliny (až 20 %) a chybou datování rašelinných vrstev (Shotyk et al., 2003). Ve vrchních vrstvách rašelinných profilů, z důvodu velmi malých rozdílů stáří vrstev, může chyba datování významně ovlivňovat hodnoty vypočteného Hg toku. Pro eliminaci vlivu ztráty hmoty a stupně humifikace využívá Biester et al. (2003) normalizaci akumulčního poměru rašeliny na stejnou úroveň humifikace a zavádí tzv. MLCF (Mass loss compensation factor).

Při porovnání Hg DR rašelinných profilů a jezerních sedimentů vykazují DR Hg v jezerních sedimentech za posledních 150 let přibližně $2.5 \times$ nižší hodnoty DR

(Biester et al., 2007). Nejvyšší obsahy Hg pozorovali (Golovatskay a Lyapina, 2009) v aktivní vrstvě rašelinného profilu a sledovali pokles z oxidických do redoxních podmínek.

Průměrné depoziční toky Hg



Obr. 28 Průměrné depoziční toky Hg v jednotlivých evropských a mimo evropských zemích v roce 2006 (upraveno z EMEP, 2008).

3.1.2.7 Magnetická susceptibilita a obsah popela

Výsledky poukazují na podobný průběh obsahů popela v rašelině na lokalitách ND a BS a odlišný průběh v rašelinách z JS. Na lokalitě JS jsou obsahy popela nižší a maximální hodnoty se nacházejí především ve střední části profilů (10-20 cm). Ve vrchní části profilů dochází k poklesu obsahů popela kolem 2 %.

Na lokalitách ND a BS je možné z výsledků pozorovat atypický nárůst obsahu popela (kolem 17 % popela) v přípovrchovém horizontu spojený se zvýšením hustoty a současně doprovázený nárůstem litogenních prvků jako Zr, Sc, V (viz Příloha II). Na obou lokalitách se vysoké obsahy popela a litogenních prvků nacházely v přípovrchové vrstvě v hloubce kolem 5 cm. Bindler (2003) pozoruje podobný nárůst obsahu popela při povrchu rašeliny v závislosti na převládajícím rostlinném společenstvu a na stupni dekompozice rostlin. Vyšší obsah popela lze připsat akumulaci a toku živin (Damman, 1978) a pravděpodobně také nárůstu atmosférického toku půdního prachu, který je prokázán zvýšeným obsahem Sc. Nárůst obsahu popela může být způsoben zvýšením toku litogenního prachu, způsobeného masivním úhynem smrků v oblasti severních Čech v 70. letech 20. století. V roce 1999 u více jak 500 km² jehličnatých lesů v oblasti Krušných hor došlo k poškození a většina mrtvých stromů byla vykácena (Novák et al., 2000). Spalování uhlí může produkovat částice obsahující nejenom tepelně změněné sulfidy, ale i běžné silikáty zemské kůry (Eskenasy a Stefanova, 2007; Xu et al., 2003). Dalším možným vysvětlením zvýšených obsahů litogenních částic v rašelinných profilech může být resuspenze historických půdních částic na kterých jsou vázány těžké kovy. Při větrné erozi dochází k odnášení jemných částic, které mohou putovat na dlouhé vzdálenosti a ovlivňovat okolí. Tento tok kontaminantů může být někdy větší než samotné emise do prostředí (EMEP 2006, 2007).

Přípovrchové navýšení popela v rašelinách pozorovali také např. (Le Roux et al., 2006; Cortizas et al., 2002). Zvýšené obsahy (Al, Ti, popela) pod rostlinami odpovídají přítomnosti živců a křemene (Le Roux et al., 2006).

Z výsledků se ukazuje, že tento nárůst obsahu popela v přípovrchové vrstvě rašeliny (především na lokalitách ND a BS) koreluje s nárůstem hustoty a hmotnostně specifické magnetické susceptibility (MS). Nejvyšší hodnoty magnetické susceptibility významně korelují s píky obsahů Hg ($R = 0.60$, $p < 0.001$). Většina průmyslových popílků obsahuje významnou frakci feromagnetických částic. Mezi hlavní antropogenní zdroje feromagnetických částic patří spalování fosilních paliv především uhlí, ocelářský průmysl, automobilová doprava, cementářství (Kapička et al., 2000; Gautam et al., 2004; Hoffmann et al., 1999).

Nárůst magnetických minerálů v přípovrchové vrstvě rašelinných půd, ale i sedimentů a půd, byl zaznamenán mnohými autory a byl přičítán atmosférické depozici magnetických částic pocházejících ze spalování fosilních paliv a jiných průmyslových činností (např. Magiera et al., 2000; Rothwell et al., 2005; Kapička et al., 2003). Tyto magnetické částice vznikají z Fe příměsí (především sulfidů) obsažených ve fosilních palivech, které jsou během vysokoteplotních spalovacích procesů přeměněny na magnetit (Fe_3O_4) a hematit ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Ferimagnetické částice antropogenního původu se od litogenních částic odlišují jak svou morfologií, tak i různými magnetickými vlastnostmi. Převládajícími ferimagnetickými fázemi jsou magnetit a maghemit (Kapička et al., 1999; Kapička et al., 2003).

Nabohacení svrchních vrstev Fe může také souviset s geochemickým chováním Fe v rašelině, které je závislé především na změnách oxidačně redukčního prostředí (redoxních podmínkách), rozpustnosti a přítomných fází Fe. Rašelinisté mohou mít tenkou oxidickou zónu v závislosti na sezónních variacích a na změnách hloubky hladiny podzemní vody (Shotyk, 1988). Nabohacení Fe v přípovrchové vrstvě oproti jiným prvkům např. Pb (které je nabohaceno oproti Fe v hlubších vrstvách), může být způsobeno rozpouštěním Fe-minerálů v redukčním prostředí a následnou migrací rozpuštěného železa vzhůru (např. vlivem změn hladiny podzemní vody) a vysrážení jako oxy-hydroxidů Fe v oxidických podmínkách povrchové vrstvy, popř. vznikem stabilních komplexů s organickou hmotou. Železo následně zůstává i po změně Eh podmínek (na redukční) imobilní (Shotyk, 1988; Steinmann a Shotyk, 1997). Rothwell et al. (2009) při studiu distribuce As a dalších prvků zjistili, podobně jako v naší práci u některých jader, rozdíly v distribuci Pb oproti As a Fe. Distribuce As a Fe úzce korelují a jsou závislé na hladině podzemní vody (0-6 cm). Korelace mezi Pb, Fe a As byla zjištěna pouze u jádra, které bylo konstantně zatopeno. V kyselém a silně redukčním prostředí vznikají sulfidy, které hrají důležitou roli v distribuci As a jiných prvků v půdě a sedimentech.

Z výsledků magnetické susceptibility v rašelinných profilech můžeme pozorovat nárůst hodnot MS ke svrchním částem profilů mezi 3-8 cm a maximy kolem hloubky 5 cm. Směrem do hloubky magnetická susceptibilita klesá a v některých případech dosahuje dokonce záporných hodnot. Velmi podobné trendy lze sledovat u všech profilů na sledovaných lokalitách. Pouze v oblasti Šumavy je možné sledovat maximální hodnotu v hlubší části profilu. Maximální hodnoty MS byly zjištěny na lokalitě ND, kde byla zjištěna hodnota kolem $9 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. V oblasti Jizerských hor (BS) se maximální obsahy pohybovaly od 2 do $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. V oblasti Šumavy byly zjištěny řádově nižší hodnoty magnetické susceptibility s maximem do $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Hodnota frekvenčně závislé susceptibility kFD závisí na velikosti ferimagnetických částic. Hodnoty frekvenčně závislé susceptibility kFD byly ve studovaných vzorcích s maximální susceptibilitou v intervalu 1–3 %. Tato hodnota je charakteristická pro

antropogenní feromagnetika, která se vyskytují v úletových popílcích (Strzyszcz et al., 1996). Podobné výsledky uvádí Kapička et al. (2003), kteří při studiu rašelinných profilů v relativně čisté oblasti Krkonošského národního parku zjistili maxima magnetické susceptibility v hloubce kolem 4-6 cm s frekvenčně závislou magnetickou susceptibilitou kFD kolem 3 %. Vzhledem k nízké hodnotě frekvenčně závislé susceptibility ve vrchních částech profilů usuzují, že zvýšené obsahy feromagnetických částic pocházejí především z antropogenního atmosférického prachu. U některých námi studovaných profilů můžeme pozorovat vyšší hodnoty MS společně s obsahy Fe a tento trend způsobuje posun oproti distribuci Pb (které leží v hlubších částech), podobný trend sledovali Rothwell et al. (2009). To může být způsobeno částečným rozpouštěním magnetických částic a následným ovlivněním redoxními procesy.

Jedna uhelná elektrárna je schopna vyprodukovat za rok stovky tun popílku, který může obsahovat kolem 9 % feromagnetických částic (Kapička et al., 1999). Během 70. – 80. let dochází k maximální produkci a energetickému využívání uhlí na našem území, ale i na polské straně (Novák et al., 2003, KWB Turow, 2011) a dochází tak k maximálním emisím magnetických částic do okolního prostředí.

3.2 Sledování distribuce Pb, Hg v rašelinných profilech a srovnání Pb v letokruzích stromů v silně zatížené oblasti zpracováním olova (Příbram)

Cílem této části studie bylo především:

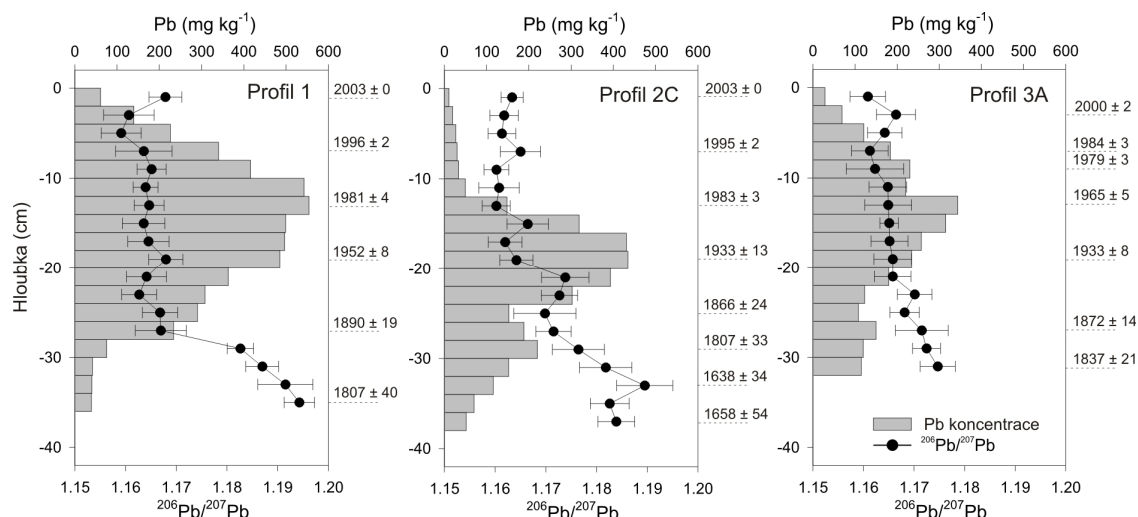
- Sledovat distribuci Pb v rašelinných profilech a dřevních vzorcích v oblasti silně zatížené historickou těžbou a zpracováním rud olova a pomocí izotopů Pb určit hlavní zdroj znečištění prostředí Pb (Příloha IV).
- Sledovat možné ovlivnění distribuce Pb v letokruzích v závislosti na vzdálenosti od zdroje kontaminace (Příloha III a IV).
- Vzhledem k nedostatku dat o depozici Hg bylo dalším cílem této studie stanovit depoziční toky Hg v oblasti zatížené zpracováním olova (Příloha V).

3.2.1 Výsledky

3.2.1.1 Obsahy a izotopové složení Pb v rašelině

Na lokalitě v okolí Příbrami, kolem vrcholu Tok (Brdy) bylo analyzováno celkem 7 rašelinných profilů. Vzhledem k možnému výpočtu depozičních rychlostí, budou v této práci diskutovány především datované profily 1, 2C a 3A (označení profilů 1, 2, 3). Zbývající údaje z ostatních jader jsou uvedeny v práci (Zuna, 2005).

Průběhy obsahů Pb v jednotlivých profilech mají velmi podobný trend (Obr. 29) a zjištěné obsahy Pb v jednotlivých profilech se pohybují od 10 do 554 mg.kg⁻¹ (průměr 204.8 mg.kg⁻¹, n=53). Nejnížší hodnoty je možné nalézt při povrchu a na bázi rašelinných profilů. Maximální hodnoty obsahů Pb se vyskytují ve středních částech profilů v hloubkách kolem 12-20 cm, kde se zjištěná maxima pohybují v rozsahu 204 až 554 mg.kg⁻¹. U datovaných jader se tato maxima vyskytují kolem roku 1970±10 let a od této doby lze pozorovat pokles obsahů směrem k povrchu, kde koncentrace dosahují hodnot od 10 do 61 mg.kg⁻¹. Podrobnější údaje o distribuci Pb v rašelinných profilech na lokalitě je možné nalézt v práci (Zuna, 2005, Příloha III).



Obr. 29 Koncentrace Pb (mg.kg⁻¹) a izotopové poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (±sd) v rašelinných datovaných profilech v oblasti Brd vzdálené cca 9 km od Kovohutě Příbram (upraveno z Přílohy III).

Zjištěné izotopové poměry Pb v rašelinách Brd, se pohybují v rozmezí hodnot 1.154–1.194 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) (Obr. 29). Více než 70 % všech hodnot měřených izotopových poměrů se pohybuje v intervalu 1.16 až 1.17. Izotopové poměry studovaných profilů vykazují podobné trendy poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a jeho rozložení.

Nejvíce radiogenní poměry se vyskytovaly při bázích profilů, kde se zjištěné poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pohybují kolem 1.194 až 1.170. Směrem k povrchu dochází k růstu obsahů Pb a současně k poklesu izotopových signatur $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. V 70. letech 20. století, kdy jsou zjištěny maximální obsahy Pb, se průměrný poměr izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pohybuje kolem hodnoty 1.165 ± 0.002 . U většiny jader dochází přibližně od 90. let k poklesu obsahů Pb a k mírnému nárůstu poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Nejvyšší hodnota při povrchu byla zjištěna u profilu 1, a to poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.168 ± 0.003 (61 mg.kg^{-1}). Největší rozdíly od společného trendu je možné pozorovat u nedatovaného profilu 3B, kde byly zjištěny nejnižší izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.154 \pm 0.003$ v hloubkách 12–16 cm s maximálními obsahy (306 mg.kg^{-1}) (Zuna, 2005; Příloha III).

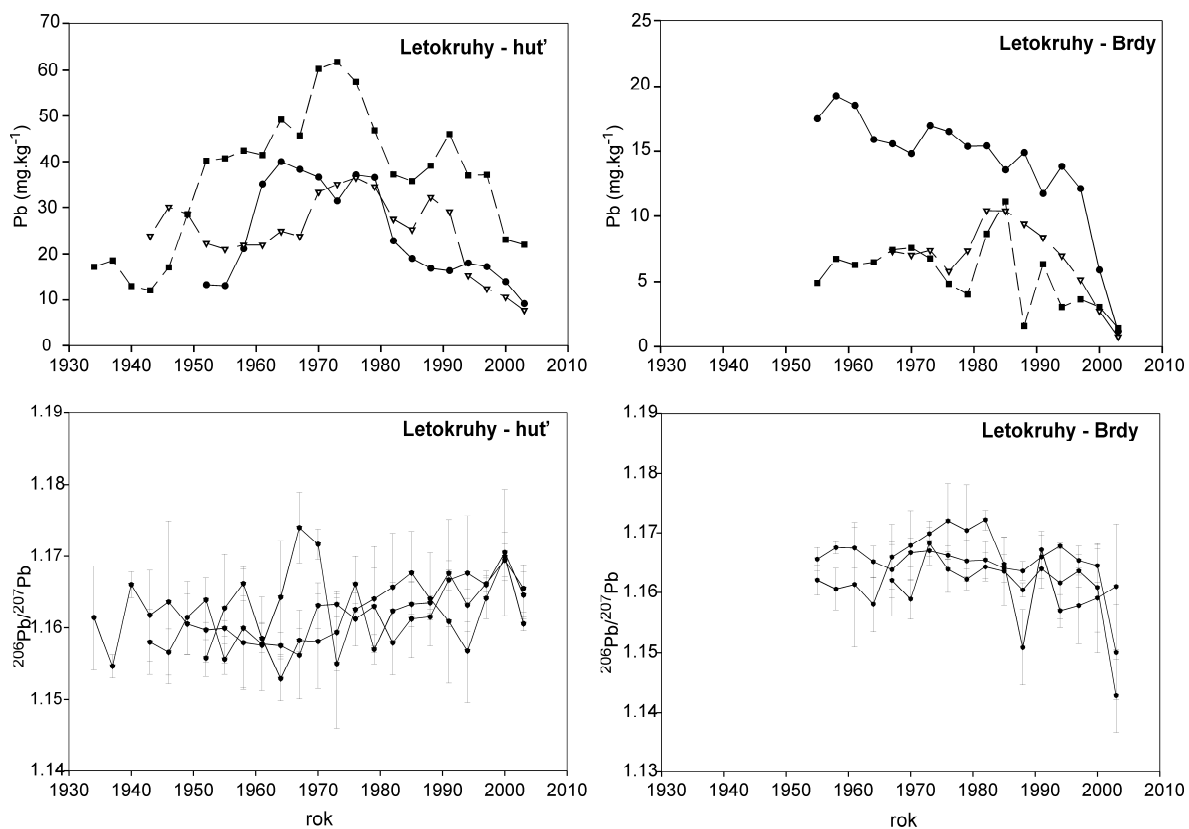
3.2.1.2 *Obsahy a izotopové složení Pb v letokruzích z oblasti Brd a v blízkosti huti*

Průběhy koncentrací Pb v letokruzích na lokalitách v blízkosti huti a z oblasti kolem vrcholu Tok (Brdy) jsou znázorněny na Obr. 30.

Zjištěné obsahy Pb v letokruzích v těsné blízkosti huti se pohybovaly od 7.7 do 61.8 mg.kg^{-1} (průměr 29 mg.kg^{-1} , $n=63$). Ve vzorcích letokruhů z oblasti Brd (nedaleko od studovaných rašelinných profilů) se naměřené hodnoty Pb vyskytovaly v intervalu 0.7 až 19.3 mg.kg^{-1} (průměr 9 mg.kg^{-1} , $n=47$). Z průběhů koncentrací obsahů Pb v letokruzích lze pozorovat společné trendy, lze však sledovat variabilitu obsahů v rámci jedné lokality.

Na lokalitě v těsné blízkosti huti můžeme pozorovat nárůst obsahů Pb v letokruzích, který kulminuje od 60. do 80. let (hodnoty $30\text{--}62 \text{ mg.kg}^{-1}$), během 80. let je možné sledovat pokles koncentrací, avšak během 90. let je u 2 jader patrný pík v obsazích Pb a dále dochází k poklesu. V oblasti vzdálené od huti není trend takto zřejmý, ale můžeme pozorovat nárůst od konce 60. let s maximy během poloviny 80. let (s hodnotami Pb mezi $11\text{--}15 \text{ mg.kg}^{-1}$). Od 90. let je možné pozorovat pokles obsahů Pb v letokruzích všech jader.

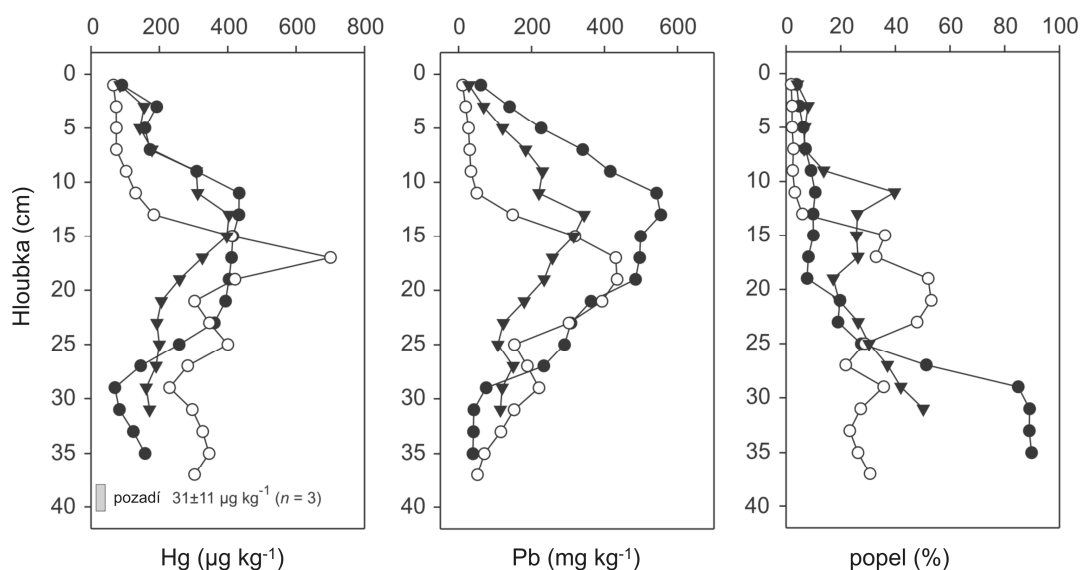
Poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v letokruzích se v těsné blízkosti huti pohybují v rozmezí hodnot $1.153\text{--}1.174$ a v letokruzích v oblasti Brd se vyskytují poměry v intervalu hodnot $1.143\text{--}1.172$. Během 30. – 60. let jsou trendy na obou lokalitách velmi podobné. Od 70. let dochází k rozdílným trendům na lokalitách vzdálených a v těsné blízkosti huti. V blízkosti huti je možné od 70. let sledovat pozvolný nárůst izotopových poměrů, který kulminuje kolem roku 2000 a zjištěné poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se pohybují kolem 1.171. Na lokalitě v Brdech je stoupající trend prudší a na konci 80. let dochází u všech jader na lokalitě k poklesu poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, kde se hodnoty pohybují mezi 1.150 a 1.164. Další rozdíl je možné sledovat kolem roku 2000, kdy hodnoty v Brdské oblasti jsou nižší ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.161$) než hodnoty poměrů z přilehlé oblasti huti ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.170$).



Obr. 30 Průběhy koncentrací Pb (mg.kg⁻¹) a izotopové poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (±sd) v letokruzích na lokalitách v blízkosti huti Příbram a z oblasti kolem vrcholu Tok (Brdy), cca 9 km od hutě (upraveno z Přílohy IV).

3.2.1.3 Obsahy Hg v rašelině

Průběhy obsahů Hg v datovaných rašelinných profilech z vrcholových partií Brd jsou znázorněny na Obr. 31.



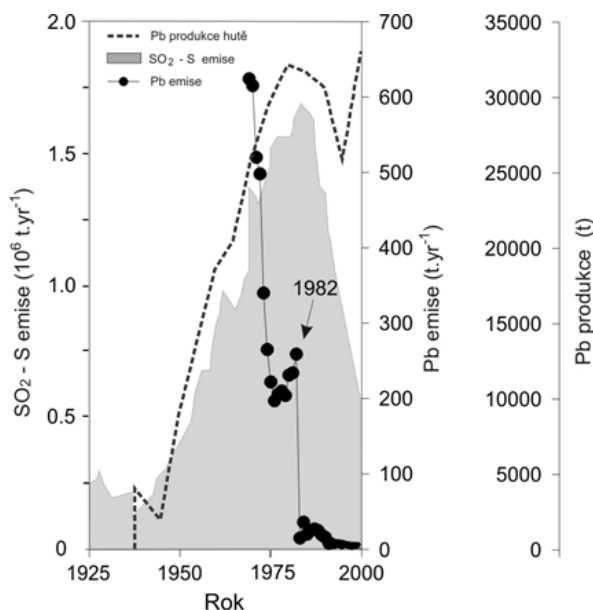
Obr. 31 Koncentrace Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), Pb (mg.kg^{-1}) a obsah popela (%) v datovaných rašelinných profilech z vrcholových partií Brd (upraveno z Přílohy V).

Zjištěné koncentrace Hg ve třech datovaných profilech se pohybují mezi 66 a 701 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. U všech tří jader je možné pozorovat společný trend nabohacení ve střední části rašelinných profilů. Nejvyšší hodnoty byly zjištěny u profilu 2 v hloubce mezi 16 a 18 cm s maximem 701 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. U profilu 1 je zjištěné maximum v širokém intervalu hloubek mezi 10 a 25 cm s obsahy kolem 433 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Maximální koncentrace zjištěné v profilu 3 se vyskytují v hloubce mezi 12 a 14 cm (404 $\mu\text{g Hg kg}^{-1}$). U profilu 2 je možné v hloubce kolem 25 cm pozorovat lokální pík obsahu Hg (400 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). U ostatních dvou jader toto maximum není pozorované. U všech tří jader je možné pozorovat pokles obsahů od hloubky kolem 10 cm směrem k povrchu rašelin, kde lze u jader 1 a 3 pozorovat v hloubce kolem 3 cm mírný pík obsahů Hg (192 a 156 $\mu\text{g.kg}^{-1}$)

3.2.2 Diskuze

3.2.2.1 Obsahy Hg a Pb v rašelinných profilech

Oblast Příbramska je po staletí vystavena expozici těžkých kovů a okolní prostředí je ovlivněno spadem od počátku existence huti (Ag-Pb-Zn + Sb) sahající až do roku 1311. Vedle produkce stříbra se postupně dostávalo do popředí zájmu také Pb a v letech 1859-1962 bylo postaveno osm vysokých olovářských pecí a od roku 1886 byla zavedena olovářská druhovýroba. Vývoj produkce huti a emisí je znázorněn na Obr. 32.



Obr. 32 Celková roční produkce Pb (zpracování rudy, prachu, recyklace Pb) a emise z Kovohuti Příbram - upraveno z Bambas (1990) a Vurm (2001), SO₂ emise z Československa (překresleno z Kopáček a Veselý, 2005).

biomasy. Suchara a Sucharová (2004) v lesním humusu v okolí Příbrami naměřili obsahy Pb mezi 184 a 81 041 mg.kg⁻¹. Mechy z lokality obsahovaly mezi 6.7 až 987 mg Pb kg⁻¹ (Sucharová a Suchara, 2004b).

Nejvyšší obsahy Hg byly zjištěny v půdě z těsné blízkosti hutě, kdy zjištěná maxima se vyskytovala v organickém a A horizontu s hodnotami více jak 4.165 µg.kg⁻¹ a minerálním horizontu mezi 149 a 437 µg.kg⁻¹. V organickém horizontu, dále od komínu hutě, se obsahy pohybují až kolem 1011 µg.kg⁻¹, v minerálním horizontu od 91 do 100 µg.kg⁻¹ (Hojdová et al., 2011). Ettler et al. (2007) zjistili nejvyšší obsahy v Ah horizontu lesních půd, kdy koncentrace Hg přesahovaly 6485 µg.kg⁻¹. V obdělávané půdě zjistili obsahy Hg 10 × nižší (605 µg.kg⁻¹).

Námi zjištěné obsahy Pb a Hg v rašelinných profilech Brd nedosahují takto vysokých hodnot, což je pravděpodobně způsobené relativně velkou vzdáleností od hutě. Rieuwerts a Farago (1996) sledovali exponenciální pokles koncentrací s rostoucí vzdáleností (1–3 km) v okolních půdách a nejvyšší obsahy zjistili ve vzdálenosti 1.5 km od komínu hutě. Podobné výsledky poklesu obsahů s rostoucí vzdáleností od hutě uvádí např. (Ettler et al., 2007, Hojdová et al., 2011). Dalším důvodem může být fakt, že převládající směr proudění

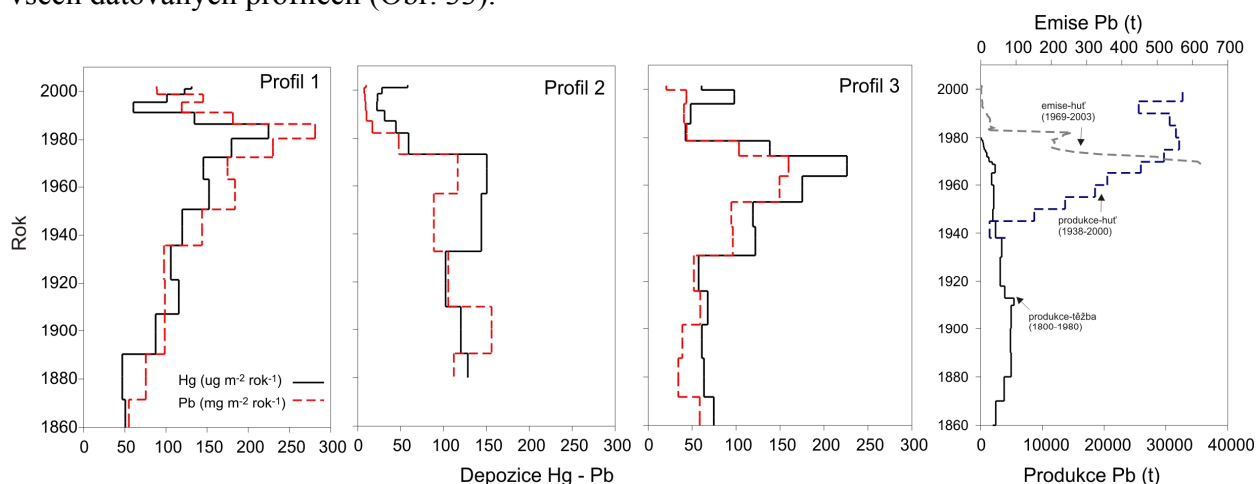
Ze studií v lokalitě kolem Příbrami se ukazuje, že oblast kolem Příbrami patří na území ČR mezi oblasti nejvíce kontaminované Pb a dalšími těžkými kovy (např. Rieuwerts a Farago 1996, 1996b; Ettler et al., 2005a; Hojdová et al., 2009; Hojdová et al., 2011; Sucharová et al., 2011).

Rieuwerts a Farago (1996) v půdách v bezprostřední blízkosti hutě zjistili koncentrace Pb kolem 37 300 mg.kg⁻¹. Zvýšené obsahy Pb v lesních půdách (až 35 300 mg.kg⁻¹) vysvětluje Ettler et al. (2005a) intercepčním zachytem sloučenin Pb korunami stromů a jejich následnou depozicí v podobě podkorunových srážek nebo opadu kontaminované

vzduchu v oblasti je SZ-JV a oblast Brd tak nebyla zasažena maximálními depozicemi spadu kouřovou vlečkou.

Průběhy koncentrační křivek Pb a Hg vykazují u jednotlivých jader mírné rozdíly v průběhu, avšak trendy jsou podobné. Můžeme také pozorovat rozdíl v maximálních hodnotách koncentrací. To může být způsobeno celou řadou faktorů např. mikrotopografie rašeliny, mikroklimatické podmínky, rozdíly v hladině podzemní vody. Je také pravděpodobné, že rozdíly mohou být způsobeny působením korun stromů, které se pravděpodobně nacházely na odběrových místech v rašelině či jeho těsné blízkosti (dle makrozbytků – např. části šišek v některých profilech). Průběhy koncentrací Pb a Hg mají v Brdské rašelině datovaných jader velmi podobný trend (Obr. 31) a můžeme pozorovat společnou pozitivní korelaci mezi průběhy ($R=0.62$, $p<0.001$).

U obou prvků můžeme pozorovat nárůst jejich depozice během 2. poloviny 19. století ve všech datovaných profilech (Obr. 33).



Obr. 33 Depoziční rychlosti Hg ($\mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$) a Pb ($\text{mg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$) zaznamenané v datovaných rašelinných profilech Brd (upraveno z Přílohy V).

U profilu 2 můžeme pozorovat depoziční maxima na přelomu 19. a 20. století s hodnotami až kolem $156 \text{ mg Pb m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ a $120 \mu\text{g Hg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$. Tento nárůst je pravděpodobně způsoben nárůstem těžby a zpracováním rud, ke kterému docházelo od konce 18. století a celé 19. století. Strmý nárůst produkce Pb v příbramské huti, nastal především na konci 19. století a byl podmíněn zavedením parních strojů do těžby i metalurgie ve 40. letech 19. století. V roce 1885 byla zaznamenána maximální produkce huti $5981 \text{ t Pb rok}^{-1}$ v 19. století.

Během 20. až 30. let 20. století je na všech profilech možné pozorovat pokles maxim DR jak Pb tak Hg. Depozice Pb se v tomto období pohybovaly mezi 52 a $106 \text{ mg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ (profily 3 a 2) a DR Hg mezi 57 a $106 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ (profily 3 a 1). Vurm (2001) uvádí během let 1913 až 1923 pokles vyprodukovaného Pb z 4113 t Pb na 2470 t Pb . V roce 1933 došlo opět k mírnému nárůstu na hodnoty kolem 3316 t Pb , avšak v roce 1927 byl zprovozněn v huti elektrofiltr, který snižoval emise až na polovinu. Filtrování však provázely technické problémy a nakonec byl odstraněn. Nový elektrofiltr byl zaveden v roce 1948.

Od 40. let můžeme na všech profilech z brdských rašelin pozorovat nárůst DR Pb a Hg, který kulminuje mezi 50. a 80. lety. Maximální DR v tomto období jsou pozorovány i na jiných lokalitách jak v Evropě, tak na území ČR (viz kapitola 3.1.2.6). V takto zatížené oblasti však můžeme předpokládat jako hlavní zdroj zpracování Ag-Pb rudy. Maximální DR byly zaznamenány v 70. letech 20. století, kdy se zjištěné depozice v rašelinných profilech 2

a 3 pohybovaly kolem 117 a 160 mg Pb m⁻² rok⁻¹ (150 µg Hg m⁻² rok⁻¹ a 226 µg Hg m⁻² rok⁻¹). Nejvyšší DR jsou pozorovány v profilu 1 ještě v 80. letech 20. století (281 mg Pb m⁻² rok⁻¹ a 225 µg Hg m⁻² rok⁻¹). Zjištěná maxima depozic během 70. a 80. let jsou v dobré shodě s maximální produkcí hutě kolem roku 1980, kdy bylo vyprodukováno kolem 32 000 tun Pb. V této době jsou sledovány i vysoké hodnoty emisí (měřeno od roku 1969) a k výraznému poklesu dochází až od roku 1983, kdy bylo zavedeno nové filtrační zařízení (Obr. 32) (Vurm, 2001). Podobně lze zjištěná maxima (Hg) z období 70. – 80. let pozorovat v letokruhových vzorcích smrku v okolí Příbrami (Hojdová et al., 2011).

Od roku 1983 lze z vývoje emisí (Obr. 32) pozorovat prudký pokles atmosférického toku Pb do okolního prostředí. Zvýšené depozice zaznamenané u profilu 1 v 80. letech mohou být způsobeny kvalitativními změnami ve složení emisí hutě. Od roku 1973 se na šachtové peci zpracovávají pouze olovené odpady a především částečně upravené autobaterie (Vurm, 2001). Sekundárním zpracováním akumulátorů jsou produkovány reaktivnější a menší částice (<2 µm) než z primární metalurgie Pb (Sobanska et al., 1999; Ettler et al., 2005b). Částice vzniklé sekundárním zpracováním jsou tak schopny vzdálenějšího transportu atmosférou než hrubší částice (vzniklé primární metalurgií rudy). Hrubší částice vypadávají z atmosféry gravitačně a impakcí v blízkosti zdroje (Hinds, 1982). Více je tento problém popsán v Příloze III.

U všech tří datovaných jader dochází od druhé poloviny 80. let k poklesu DR zaznamenaných v profilech. Ve svrchních vrstvách profilů však můžeme pozorovat rozdíly v trendu průběhů Pb a Hg. Zatímco u Pb ve vrchních vrstvách dochází k poklesu (či mírnému nárůstu) DR u Hg je možné pozorovat nárůst depozice. Tento rozdíl může být způsoben rozdílným chováním Hg a Pb ve svrchních částech rašelin obsahující živé rostliny, popř. vazbou Hg na oxidy Fe (nárůst Fe v této vrstvě). Weis a Weis (2004) sledují při studiu rašelinných společenstev vysokou adsorpci Hg na povrch kořenů rašelinných společenstev a ovlivnění akumulace a příjmu mikrobiální činností (rhizosférní mikroflóry). Dále sledují u nadzemních částí jednotlivých druhů rostlin rozdíly v příjmu Pb a Hg. Zjištěné depoziční toky kolem roku 2003 (7 až 89 mg Pb m⁻² rok⁻¹ a 28 až 131 µg Hg m⁻² rok⁻¹) jsou poměrně vysoké a mohou být pravděpodobně způsobeny vlivem větrné eroze materiálů historických výsypek a kontaminovaných půd. Řádově podobné depoziční rychlosti v okolí Příbrami (0.5–127 mg Pb m⁻² rok⁻¹) na základě složení mechu *Pleurozium schreberi* uvádějí Sucharová a Suchara (2004).

Vysoké depozice však mohou být nadhodnoceny vlivem datování nejmladších segmentů, či určením hustoty rašeliny. Více je problém diskutován v kapitole 3.1.2.1. Svrchní část rašelin je však také ovlivněna celou řadou dalších procesů a vlivů. Ze studie Weis a Weis (2004) vyplývá, že příjem, akumulace a transport kovů ve vrchních částech rašelin je ovlivněn celou řadou procesů například redoxních, působením bakterií či působením hub (zejména mykorhizních). Vliv jednotlivých procesů ve svrchních částech rašelin však není dostatečně známý a prokázaný. Určení depozičního toku kovů ve svrchních částech rašelin je z těchto důvodů komplikované a vyžaduje další zkoumání.

3.2.2.2 Porovnání záznamu Pb a poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rašelinách a letokruzích stromů

Průběh koncentrace kovů v datovaných rašelinách a letokruzích smrku je znázorněn na Obr. 29 a Obr. 30. Na Obr. 32 jsou znázorněny průběhy vyprodukovaného Pb z hutí (zpracování rudy, prachu, recyklace Pb) (Bambas, 1990; Vurm, 2001), množství emisí Pb zaznamenaných od roku 1969 a průběh množství emitovaného SO_2 na území Československa (Vurm, 2001; Kopáček a Veselý, 2005). Od 50. let 20. století se ve studované oblasti měnily DR Pb a dalších kovů doprovázejících jeho zpracování v příbramské metalurgické huti (Příloha III; Bambas, 1990; Vurm, 2001). Tyto změny jsou jak obsahy, tak i izotopickými otisky Pb dobře dokumentované v rašelinném profilu (Příloha III).

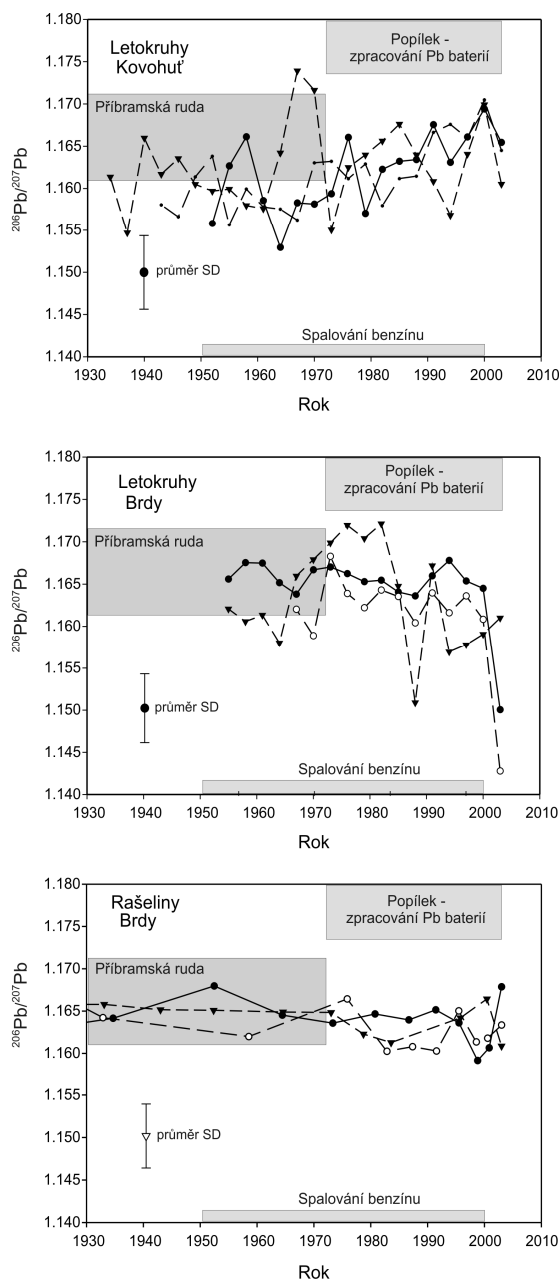
Izotopové poměry v jednotlivých archívech jsou znázorněny na Obr. 34. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se v letokruzích v těsné blízkosti hutí pohybuje v intervalu 1.153–1.174, zatímco v letokruzích v oblasti Brd dosahuje hodnot 1.143–1.172. V rašelinném profilu se v období od začátku 20. století do současnosti poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pohybuje v rozmezí 1.159 až 1.167 (Příloha III).

Hodnoty zjištěné v archívech odpovídají poměrům rudy a produktům zpracování rudy. Mezi hlavní zdroje Pb v oblasti Příbrami můžeme uvažovat především, galenit z příbramského revíru ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.159\text{--}1.164$ (Novák et al., 2003; Ettler et al., 2004), historické produkty Pb metalurgie ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.164\text{--}1.165$), metalurgické popílký z úpravy rudy ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.167 \pm 0.003$), popílek z recyklace autobaterií ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.177 \pm 0.003$) (Ettler et al., 2004).

V rašelinách i letokruzích můžeme sledovat rozdílné obsahy Pb, ale v případě dvou rašelinných jader obsahy Pb velmi těsně korelují s obsahy ve studovaných letokruzích na obou lokalitách. Vzhledem k rozdílné vzdálenosti od hutí i rozdílné nadmořské výšce odběrových míst letokruhů existují rozdíly v obsazích Pb letokruhů mezi oběma studovanými lokalitami (ANOVA, $P < 0.001$), mezi obsahy jednotlivých letokruhů (ANOVA, $P < 0.05$), ale trend změn obsahů v rámci lokalit a letokruhu je stejný.

Nejvyšší hodnoty v dřevních letokruzích byly zaznamenány ve vzorcích z těsné blízkosti hutí a hlavní maxima Pb (60 mg.kg^{-1} v sušině) byla zaznamenána od 60. do 80. let 20. století, které odpovídají maximální produkci hutí v 70. a 80. letech a maximálním emisím sloučenin Pb do životního prostředí v začátku 70. let (Obr. 32). V oblasti vzdálenější od hutí (Brdské vrchy) mají letokruhy maxima obsahů Pb v 60. letech a zhruba v polovině 80. let (20 mg.kg^{-1}).

V rašelinných profilech můžeme sledovat maximální depozice Pb během 60. až 80. let 20. století (Příloha III). Zjištěné obsahy v letokruzích jsou oproti jiným studiím vysoké a odpovídají silnému zatížení depozicemi Pb. Lageard et al. (2008) v okolí těžby (UK) a zpracování Pb zjistili v letokruzích (*Pinus sylvestris* L.) obsahy Pb kolem 38 mg.kg^{-1} . Avšak dle obsahů Pb v půdě je oblast Příbramska (až $35\,300 \text{ mg.kg}^{-1}$, Ettler et al., 2005a) oproti této lokalitě (UK) více kontaminovaná (8935 mg.kg^{-1} , Lageard et al., 2008). V průmyslově silně zatížených oblastech (Valle d'Aosta, Itálie) byly zjištěny obsahy Pb v letokruzích až kolem 83 mg.kg^{-1} (Orlandi et al., 2002). Podobné průběhy v letokruzích v oblasti Kovohutě Příbram, byly zjištěny při studiu distribuce Hg. Zjištěná maxima Hg v letokruzích byla mezi 60. a 80. lety 20. století a autoři usuzují na zásadní vliv zpracování Pb z příbramské metalurgie (Hojdová et al., 2011).



Obr. 34 Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v jednotlivých archívech z oblasti Brd a v těsné blízkosti Kovohuti (upraveno z Přílohy IV).

Relativně vysoké obsahy Pb v letokruzích z oblasti Brd mohou být způsobeny vysokou nadmořskou výškou odběrových míst letokruhů. Novák et al. (2011) zjistili významný vliv nadmořské výšky, kdy nadmořská výška měla větší vliv na distribuci Pb v letokruzích než vzdálenost od zdroje. Ve vzorcích ve vyšší nadmořské výšce (dále od zdroje) sledovali vyšší obsahy než u jádra blíže (nižší nadmořská výška). Obsahy v letokruzích však mohou být způsobeny i rozdílným způsobem příjmu Pb na lokalitách v blízkosti hutě a ve vzdálenějších oblastech. Vaněk et al. (2011) při studiu prvků v blízkosti hutě na zpracování rud Zn zjistili nižší obsahy Pb v letokruzích stromů, které se nacházeli blíže huti (~1 km) než na lokalitě vzdálené ca. 6.5 km. Půda blíže zdroje však obsahovala vyšší obsahy Pb než oblast vzdálená tzn. vyšší obsahy Pb v letokruzích byly zjištěny na méně kontaminované lokalitě. Pokles obsahu Pb v letokruzích s rostoucí vzdáleností od zdroje pozorovali také např. Aznar et al. (2008).

Diskutovaný je také vliv acidifikace, který může změnit záznam Pb v letokruzích. Silné minerální kyseliny, které vznikaly v atmosféře z průmyslových SO_2 a NO_x emisí přispěly ke zvyšování rozpustnosti Pb v přírodním prostředí. Více biologicky dostupného Pb tak bylo přítomno v půdě, ale také

v atmosféře. Novák et al. (2010) nevyklučují ovlivnění distribuce Pb v letokruzích acidifikačními vlivy, domnívají se však, že tento efekt není tak rychlý jakým se projevuje nárůst/pokles Pb v letokruzích. Dřevní letokruhy ve svém složení odrážejí změny složení okolního prostředí zejména vlivem atmosférické depozice, změn v půdním chemismu, forem látek přítomných v míze a následně jejich schopnosti radiálně migrovat dřevní hmotou (Nabais et al., 1999). Obsah kovů v rašelinné hmotě záleží na jejich vstupu srážkovou vodou, rozpouštění pevných fází deponovaných suchou depozicí, případně iontovou výměnou a biologickými transformacemi (Shotyk, 1997).

Protože $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ izotopický záznam obsažený v dřevních letokruzích pokrývá pouze krátký interval existence hutě, nejsou v letokruzích patrné jiné zdroje Pb než z metalurgie

huti. Statistické rozdíly (Tukeyho test rozdílů) jsou patrné pouze u segmentů z Brd, které v období 1970–1982 vykazují hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.166$. Tento izotopický otisk odpovídá Pb z recyklovaných olověných akumulátorů, zpracovávaných v příbramské huti po roce 1970 (Ettler et al., 2004). Izotopický otisk Pb příbramské metalurgie ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.16\text{--}1.17$) je typický i pro půdy, na kterých se nacházejí studované dřeviny rostoucí v blízkosti huti (Ettler et al., 2004). Pouze na bázi nekontaminovaných půd (Ettler et al., 2004) nebo v nejstarších částech rašelinných profilů se nachází litogenní Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.22$). Tento otisk však není přítomen v dřevinách v blízkosti huti ani v místě 10 km vzdáleném, vzhledem k jejich malému stáří, dlouhodobé činnosti hutě a postupným tokem Pb z povrchu půd půdním profilem (Ettler et al., 2004). Pouze nejmladší segmenty letokruhů z hřebene Brd ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.143\text{--}1.150$) nesou izotopický otisk automobilového Pb (Ettler et al., 2004, Novák et al., 2003).

Ačkoliv na začátku 80. let již emise z příbramské huti významně poklesly (s výjimkou ojedinělého výpadku v roce 1982) je možné vysvětlení maximálních DR v tomto období nalézt v kvalitativních změnách složení emisí. Od 70. let 20. století začala místo Pb rud příbramská huť zpracovávat druhotné materiály Pb, zejména pak automobilové baterie. Sobanska et al. (1999) uvádějí, že u emisí z primární metalurgie Pb (zpracování rud) převažují zrnitostní frakce 1–10 μm (39.5 %) a 10–50 μm (30.5 %). Z mineralogického hlediska jsou tyto emise tvořeny zejména málo rozpustnými sulfidy a sulfáty Pb. Studie Ettler et al. (2005b) ukázala, že poléťavý popílek a APC rezidua ze sekundární metalurgie olova jsou tvořené zejména velmi rozpustnými chloridy Pb (laurionit, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, chlorid draselno-olovnatý, $\text{KCl}_2\text{PbCl}_2$, karacolit, $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ a kotunit, PbCl_2) vznikající díky přítomnosti PVC obalech z autobaterií ve vsázce do pece. Navíc u těchto popílků převažuje menší zrnitostní frakce, kdy až 94 % částic je menší než 2 μm (Ettler et al., 2005b). Hutním zpracováním automobilových baterií tak vznikly částice popílku, které jsou nejenom reaktivnější, ale i schopné vzdálenějšího transportu atmosférou, než hrubší částice, které účinněji vypadávají z atmosféry gravitací a impakcí v blízkosti svého zdroje (Hinds, 1982). Je tedy možné, že změny v nárůstu izotopových poměrů v letokruzích stromů v oblasti Brd během let 1970–1982 souvisí s převládajícím přímým vstupem těchto jemných částic ze zpracování sekundárních surovin Pb.

Zásadní zvrát v emisích Pb nastal v roce 1983, kdy dochází k rychlému poklesu atmosférického toku Pb v souvislosti s moderní technologií zachytu spalín v příbramské huti. Ten se projevil jako pokles obsahu Pb v rašelinách od počátku 80. let až od konce 90. let. V letokruzích však i po roce 1990 existují lokální maxima. Existující maxima v obsazích Pb po roce 1990 nevylučují radiální pohyb kontaminátu xylémem v blízkosti huti i v 10 km vzdálených Brdech. Dle izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ zjištěných v letokruzích z oblasti Brd kolem roku 1990, kdy lze pozorovat méně pokles poměru izotopů, je možné ovlivnění jiným zdrojem emisí s nižší signaturou (např. benzín). Tento mírný pokles izotopových poměrů lze pozorovat i v rašelinných profilech Brd, kdy koncem 80. let a během 90. let 20. století dochází k mírnému poklesu poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na hodnoty 1.159–1.164 (Příloha III; Zuna, 2005). V letokruzích v blízkosti huti, však tento pokles poměrů (kromě mírného poklesu jednoho jádra) není patrný. Další možné vysvětlení nárůstu obsahu Pb kolem roku 1990 je převládající kořenový příjem Pb v tomto období v blízkosti hutě, který může způsobit pomalejší pokles obsahu Pb v letokruzích vzhledem k pomalejším změnám v půdě.

4. ZÁVĚR

Pro zjištění historické depozice Pb a Hg byly studovány rašelinné profily a dřevní letokruhy (*Picea abies*) z oblasti Krušných hor, Jizerských hor, Šumavy a v oblasti kolem Příbrami, která kvůli zpracování Ag-Pb rud představuje historicky zatíženou oblast.

Nejvyšší koncentrace Pb jak v rašelinných profilech, tak letokruzích smrků byly zjištěny na lokalitě Příbram, následně na severních lokalitách v Krušných (ND) a Jizerských horách (BS). Nejnižší obsahy Pb byly naměřeny na jižní lokalitě Jezerní slat'. Lokality tak můžeme rozdělit dle zatížení: Příbram > Krušné hory > Jizerské hory >> Šumava.

Zjištěné průměrné hodnoty obsahů Pb v rašelinách na lokalitách Příbram, Novodomské rašelině, Bílá Smědá a Jezerní slat' byly 204.8, 154.6, 140 a 47.5 mg.kg⁻¹. V dřevních letokruzích byly zjištěny nejvyšší obsahy Pb (až 60 mg.kg⁻¹, průměr 29 mg.kg⁻¹) v těsné blízkosti huti Příbram a na lokalitě vzdálené 9 km od huti dosahovaly obsahy Pb až 19 mg.kg⁻¹ (Brdy, průměr 9 mg.kg⁻¹). Na severních lokalitách ND, BS byly v letokruzích naměřeny průměrné obsahy 3.72, a 2.2 mg.kg⁻¹. Nejnižší zaznamenané obsahy Pb v letokruzích se vyskytovaly na lokalitě Šumava (0.9 mg.kg⁻¹). Letokruhové vzorky vykazovaly variabilitu obsahů Pb, jak v rámci jednotlivých lokalit, tak i v jádrech jednotlivých stromů. Vzhledem k variabilitě obsahů Pb v letokruzích jednotlivých stromů, je žádoucí využívat více letokruhových jader z jednoho stromu ke sledování kontaminace prostředí.

Na všech lokalitách byla zjištěna významná korelace mezi obsahy Pb a Hg. Obsahy Hg sledované v okrajových částech České republiky byly výrazně vyšší v rašelinách na severu území. Důvodem je pravděpodobně ovlivnění této oblasti významnou těžbou a využíváním uhlí k energetickým účelům (Krušné hory - ND: 50–750 µg.kg⁻¹; Jizerské hory - BS: 30–600 µg.kg⁻¹). Oproti tomu 3 × nižší obsahy Hg byly sledovány na relativně neznečištěné oblasti Šumavy- JS (40–220 µg.kg⁻¹). V oblasti Brd byly naměřeny vysoké obsahy Hg mezi 60–701 µg.kg⁻¹, způsobené těžbou a zpracováním rud Pb.

Při studiu depozičních toků Pb a Hg zaznamenaných v datovaných rašelinách, byly sledovány velmi podobné průběhy. V oblasti na severu území ČR dochází k nárůstu depozice Pb a Hg během 30. let. 20. století. Maximální hodnoty depozice Pb a Hg byly zjištěny na lokalitách ND a BS v období 50. až 90. let 20. století s DR Pb kolem 40 mg m⁻² rok⁻¹ (ND: 106 µg Hg m⁻² rok⁻¹; BS: 90 µg Hg m⁻² rok⁻¹). Maximální depozice odpovídají nárůstu obsahů S a magnetické susceptibility, což poukazuje na významný vliv spalování uhlí.

Na relativně málo znečištěné oblasti Šumavy na jihu území, byly depoziční toky oproti severní lokalitě přibližně 2 × nižší a zjištěna maxima depozice Pb a Hg byla během 60. let 20. století s hodnotami DR Pb kolem 15 mg Pb m⁻² rok⁻¹ a DR Hg 43 µg Hg m⁻² rok⁻¹.

V oblasti Brd je na přelomu 19. a 20. století patrný nárůst depozičních rychlostí, což odpovídá maximální produkci Pb rud v příbramském revíru na přelomu 19. století. Maximální depozice Pb a Hg byly sledovány mezi 60. a 80. lety 20. století (281 mg Pb m⁻² rok⁻¹; až 225 µg Hg m⁻² rok⁻¹) a odrážejí vývoj produkce a vývoj emisí příbramské hutě.

Rašelinná jádra a letokruhy smrku v oblasti Příbrami dobře dokumentují průběh depozice Pb v oblasti ovlivněné metalurgií tohoto kovu. Maxima obsahů Pb v letokruzích na lokalitě Příbram odpovídají maximální produkci huti v polovině 70. let a maximálním emisím huti na začátku 70. let. Obsahy Pb v případě dvou rašelinných jader velmi těsně korelují s obsahy Pb v letokruzích studovaných na obou lokalitách. Mezi oběma studovanými oblastmi existují rozdíly v obsazích Pb jednotlivých letokruhů na dané lokalitě, ale trend změn obsahů v rámci

lokalit a letokruhů je podobný. Tento rozdíl v obsazích Pb letokruhů je dán především rozdílnou vzdáleností od huti a nadmořskou výškou odběrových míst.

Rašelinná jádra a dřevní letokruhy na znečištěných a na odlehlé lokalitě dokumentují podobný průběh emisí Pb v období po průmyslové revoluci s maximálními hodnotami během 50. až 90. let 20. století. Zatímco obsahy Pb v letokruzích a rašelinách odpovídají klesavému trendu vývoje Pb v emisích od 90. let 20. století na území ČR a Evropy, je možné v nejmladších částech rašelinných profilů (živé části rašeliníků) sledovat nárůst depozičních rychlostí Pb a především DR Hg. Zjištěné hodnoty DR Hg jsou více jak 2x vyšší než hodnoty uváděné v západní a severní Evropě. Nárůst DR v povrchové vrstvě může poukazovat na skutečný nárůst emisí Hg a Pb v centrální Evropě či může být ovlivněn jinými faktory, které způsobují nadhodnocení DR.

Možnými vlivy vedoucími k nárůstu emisí Pb a Hg mohou být aktivní těžba, spalování uhlí v elektrárnách a domácnostech, nedostatečný zachyt Hg filtračními technologiemi v tepelných elektrárnách. Zvýšené hodnoty depozičních toků, obsahů litogenních prvků a vyšší izotopové poměry Pb ve svrchních částech profilů mohou také souviset s nárůstem větrem resuspendovaných půdních částic, především z území Polska. V oblasti Příbrami může docházet k erozi kontaminovaných půd a odpadních hald.

Povrchová vegetace tak zřejmě ovlivňuje i distribuci ^{210}Pb , což může výrazně ovlivňovat určení stáří nejmladších částí rašených profilů. Nadhodnocení depozičních rychlostí Hg v povrchové vrstvě může také poukazovat na preferenční vazebné mechanismy Hg v živých částech rostlin na povrchu rašeliníšť. Dalším možným vysvětlením je, že povrchové vrstvy mohou mít nadhodnocené DR vlivem zvýšených obsahů antropogenních částic, které obsahují feromagnetické minerály pocházejících ze spalování uhlí a v rozdílném mechanismu příjmu suchých srážek. Procesy, které určují akumulaci Hg v živých rostlinách rašeliníku a následné chování Hg, jsou stále nedostatečně vysvětleny a vyžadují dalšího zkoumání.

Izotopový záznam obou archivů v okrajových částech ČR ukazuje podobný trend v zastoupení jednotlivých zdrojů Pb, avšak oba archívy se liší v dílčích událostech. Převládající izotopové signatury poukazují na výrazný vliv olova pocházejícího ze spalování uhlí, zpracování rud Pb a spalování benzínu. Kolem 70. let 20. století je možné v rašelinných profilech v okrajových částech ČR pozorovat mírný pokles izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ směrem k Pb ze spalování olovnatých benzínů. Oproti lokalitám v západní Evropě není pokles tak významný a poukazuje na převládající vliv jiných zdrojů (např. průmysl, těžba a zpracování uhlí). Významný vliv dopravy je patrný především na nejméně znečištěné lokalitě na jihu území (Šumava -Jezerní slat') v rašelinných profilech. Letokruhové vzorky oproti rašelinným vykazují v tomto období vyšší poměry izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a pokles poměrů není zachycen. Rozdílné události v průběhu izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ odrážejí rozdílný charakter obou archivů a odlišné procesy vstupu sloučenin Pb do těchto archivů.

V oblasti Příbramska zjištěné izotopické složení Pb v letokruzích ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.143\text{--}1.174$) ovlivňují zejména emise z příbramské metalurgie ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.16\text{--}1.17$), pouze nejmladší segmenty letokruhů odebraných z větší vzdálenosti od huti nesou izotopový otisk automobilového Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.143\text{--}1.150$). V jednotlivých částech rašelinných profilů se zjištěné poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pohybovaly v rozmezí hodnot 1.154–1.194.

Z naší práce nelze přesně stanovit, jaká je převládající cesta vstupu Pb do letokruhů. Vzhledem k našim datům a zhodnocení údajů jiných autorů se zdá, že jak přímý i nepřímý vstup hrají svou roli a závisí na řadě parametrů (např. složení půdy, pH srážek a půdy, obsahy prvků např. Ca a P, velikost a forma emitujících částic) a pravděpodobně dochází při změně podmínek k rozdílnému poměru vstupu jednotlivými cestami.

5. REFERENCE

- Akeredolu F.A., Barrie L.A., Olson M.P., Oikawa K.K., Pacyna J.M., Keeler G.J., 1994. The flux of anthropogenic trace metals into the arctic from the mid-latitudes in 1979/80. *Atmos. Environ.* 28 (8), 1557-1572.
- Ali K., Momin G.A., Tiwari S., Safai P.D., Chate D.M., Rao P.S.P., 2004. Fog and precipitation chemistry at Delhi, North India. *Atmos. Environ.* 38, 4215-4222.
- Anderson S., Chappelka A.H., Flynn K.M., Odom J.W., 2000. Lead accumulation in quercus nigra and q. Velutina Near smelting facilities in alabama, u.s.a. *Water Air Soil Pollut.* 118, 1-11.
- Appleby P.G., Oldfield F., 1978. The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena* 5, 1-8.
- Arp P.A., Manasc J., 1988. Red spruce stands downwind from a coal-burning power generator: tree-ring analysis. *Can. J. For. Res.* 18(2), 251-264.
- Ault W.U., Senechal R.G., Erlebach W.E., 1970. Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 4, 305-317.
- Aznar J.C., Richer-Lafèche M., Bégin C., Rodrigue R., 2008. Spatiotemporal reconstruction of lead contamination using tree rings and organic soil layers. *Sci. Total Environ.* 407, 233-241.
- Bacon J.R., Jones K.C., McGrath S.P., Johnston A.E., 1996. Isotopic character of lead deposition from the atmosphere at a Grassland site in the United Kingdom since 1860. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2511-2518.
- Bambas J., 1990. Březohorský rudní revír (Ore district of Březové Hory). Publication of Symposium on Mining in Příbram: Scientific and Technological Aspects. VZ Kamenná Publications, 198 pp. (in Czech).
- Baron S., Lavoie M., Ploquin A., Carignan J., Pulido M., De Beaulieu J.L., 2005. Record of metal workshops in peat deposits: history and environmental impact on the Mont Lozère Massif, France. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5131-5140.
- Barracclough R.F., Shotyk W., 2003. Millennial-scale records of atmospheric mercury deposition obtained from ombrotrophic and minerotrophic peatlands in the Swiss Jura Mountains. *Environ. Sci. Technol.* 37, 235-44.
- Barton H., Zachwieja Z., D' Ilio S., Caroli S., 2000. Application of routine estimation of Pb isotopic ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry for studying the Pb origin in hair of children living in polluted areas. A pilot study. *Microchem. J* 67, 21-30.
- Bellis D.J., McLeoda C.W., Satakeb K., 2002. Pb and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic analysis of a tree bark pocket near Sheffield, UK recording historical change in airborne pollution during the 20th Century. *Sci. Total Environ.* 289, 169-176.

- Bellis D.J., Satane K., McLeod C.W., 2004. A comparison of lead isotope ratios in the bark pockets and annual rings of two beech trees collected in Derbyshire and South Yorkshire, UK. *Sci. Total Environ.* 321, 105–113.
- Benoit J.M., Fitzgerald W.F., Damman A.W.H., 1998. The Biogeochemistry of an Ombrotrophic Bog: Evaluation of Use as an Archive of Atmospheric Mercury Deposition. *Environ. Res.* 78A, 118-133.
- Berg T., Aas W., Pacyna J., Uggerud H.T., Vadset M., 2008. Atmospheric trace metal concentrations at Norwegian background sites during 25 years and its relation to European emissions. *Atmos. Environ.* 42 (32), 7494-7501.
- Biester H., Gosar M., Müller G., 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *J. Geochem. Explor.* 65, 195–204.
- Biester H., Martinez-Cortizas A., Birkenstock S., Kilian R., 2003. Effect of peat deposition and mass loss on historic mercury records in peat bogs from Patagonia. *Environ. Sci. Technol.* 37, 32-39.
- Biester H., Bindler R., Martinez-Cortizas A., Engstrom D.R., 2007. Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4851-60.
- Bindler R., 2003. Estimating the natural background atmospheric deposition rate of mercury utilizing ombrotrophic bogs in south Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 37, 40-46.
- Bindler R., Renberg I., Klaminder J., Emteryd O., 2004. Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios in pine and other environmental media. *The Sci. Total Environ.* 319(1-3), 173-183.
- Bindler R., Klarquist M., Klaminder J., Forster J., 2004a. Does within-bog spatial variability of mercury and lead constrain reconstructions of absolute deposition rates from single peat records? The example of Store Mosse, Sweden. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB3020.
- Bouška V., Pešek J., 1999. Quality parameters of lignite of the North Bohemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite. *International Journal of Coal Geology.* 40, 211–235.
- Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., 1994. Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: A review. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58 (15), 3217-3225.
- Bowen H.J.M., 1979. *Environmental chemistry of the elements*. New York: Academic Press
- Weiss (2002).
- Bowers L.J., Melhuish J.H., 1988. Comparison of Elemental Concentrations in the Wood of Three Tree Species Growing Adjacent to an Inactive Chromium Smelter Jr. 2. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 40, 457-461.
- Bredemeier M., 1988. Forest canopy transformation of atmospheric deposition. *Water Air Soil Pollut.* 40, 121-138

- Bridges K.S., Jickells T.D., Davies T.D., Zeman Z., Hunova I., 2002. Aerosol, precipitation and cloud water chemistry observations on the Czech Krusne Hory plateau adjacent heavily industrialised valley. *Atmos. Environ.* 36, 353-360.
- Bukata A.R., Kyser T.K., 2008. Tree-ring elemental concentrations in oak do not necessarily passively record changes in bioavailability. *Sci. Total Environ.* 390, 275-286.
- Bykowszczenko N., Baranowska-Bosiacka I., Bosiacka B., Kaczmarek A., Chlubek D., 2006. Determination of heavy metal concentration in mosses of Słowiński National Park using atomic absorption spectrometry and neutron activation analysis methods. *Pol. J. Environ. Stud.* 15, 41-6.
- Cicha I., Barnet I., Brunnerová Z., Čadková Z., Čurda J., Lochmann Z., Lysenko V., Müller V., Štorch P., Tomášek M., 1991. Vysvětlivky k souboru geologických a ekologických účelových map přírodních zdrojů v měřítku 1:50 000. List 12-34, Hořovice. Český geologický ústav, Praha. 53 str.
- Cílek V., Ložek V., Škoda A., Němec L., Fatka O., Litochleb J., Černý P., Sejkora J., Litochlebová E., Nekut B., Bruthans J. B., Benešová L., Šnajdrová J., Komínková D., Sofron J., Hlaváček R., Karlík P., Nesvadbová J., Pojer F., Absolon K., Anděra M., Bobek M., Bufka, L., Červený J., Fischerová J., Fischer D., Fuchs R., Hlaváč J., Homolka P., Jícha V., Macek J., Pavlíčko A., Peške L., Riegert J., Sedláček O., Šimek J., Švátora M., Urban S., Dejmal I., Petříček V., Čáka J., Palowski E., Mikuláš R., Keslová J., Baše M., Kender J., Schmelzová R., Smejtek L., Durdík T., Velfl J., Vurm K., Majer J., Hofmann G., Březovský M., Daňkovská D., Trantina V., Hoyer H., Váňová K., 2005. Střední Brdy. Příbram MZe ČR, MŽP ČR, ČSOP. 377 s. ISBN 80-7084-266-0
- Clymo R.S., 1983. Peat. In: *Ecosystems of the World: Mires, Swamp, Bog, fen and moor; general Studies.* Elsevier. 4A, 159-224.
- Coggins A.M., Jennings S.G., Ebinghaus R., 2006. Accumulation rates of the heavy metals lead, mercury and cadmium in ombrotrophic peatlands in the west Ireland. *Atmos. Environ.* 40, 260-278.
- Collins J.A., 1984. Roadside Pb in New Zealand and its significance for human and animal health. *NZ. J. Sci.* 27, 93-97.
- Cortizas M.A., Biester H, Mighall T., Bindler R., 2007. Climate-driven enrichment of pollutants in peatlands. *Biogeosci.* 4, 905-911.
- Cortizas M.A., García-Rodeja E., Pombal X.P., Nóvoa Muñoz J.C., Weiss D., Cheburkin A. (2002): Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *Sci. Total Environ.* 292, 33-44.
- Chow T.J., 1970. Pb accumulation in the roadside soil and grass. *Nature* 225, 161-173.
- Cutter B.E., Guyette R.P., 1993. Anatomical, chemical and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry. *J. Environ. Qual.* 22, 611-619.
- Čonková M., Kubiznaková J., 2008. Lead isotope ratios in tree bark pockets: An indicator of past air pollution in the Czech Republic. *Sci. Total Environ.* 404, 440-445.

- Damman A.W.H., 1978. Distribution and movement of elements in ombrotrophic peat bogs. *Oikos*. 30, 480-495.
- De Vleeschouwer F., Fagel N., Cheburkin A., Pazdur A., Sikorski J., Mattielli N., Renson V., Fialkiewicz B., Piotrowska N., Le Roux G., 2009. Anthropogenic impacts in North Poland next term over the last 1300 years — A record of Pb, Zn, Cu, Ni and S in an ombrotrophic peat bog. *Sci. Total Environ.* 407 (21), 5674-5684.
- DeWalle D., Sharpeand W., Swistock B., 1995. Dendrochemistry and the soil chemistry environment. In: Lewis TE, editor. *Tree rings as indicators of ecosystem health*. Boca Raton, Florida. CRC Press. 157-176.
- Dieffenbach A. and Matzner E., 2000. In situ soil solution chemistry in the rhizosphere of mature Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) trees. *Plant and Soil* 222, 149–161.
- Dohnal Z., Kunst M., Mejstřík V., Raucina S., Vydra V., 1965. Československá rašeliniště a slatiniště. Nakladatelství ČSAV Praha, 336 str.
- Dolgoplova A., Weiss D.J., Seltnann R., Kober B., Mason T.F.D., Coles B., Stanley C.J., 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka–Spokoinoe mining site (Russia) . *Appl. Geochem* 21(4), 563-579
- Dollard G.J., Lepp N.W., 1977. Some factors affecting the transport of heavy metals in woody plant tissue. In: Hemphill D., *Eleventh Annual Conference of Trace Substances in Environmental Health*, Columbia, Missouri. 433-439.
- Doušová B., Erbanová L., Novák M., 2007. Arsenic in atmospheric deposition at the Czech-Polish border: Two sampling campaigns 20 years apart. . *Sci. Total Environ.* 387, 185-193.
- Echalar F., Gaudichet A., Cachier H., Artaxo P., 1995. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning – characteristic trace-elements and fluxes. *Geophysical Research Letters* 22, 3039-3042.
- Eklund M., 1995. Cadmium and lead deposition around a Swedish battery plant as recorded in oak tree rings. *J. Environ. Qual.* 24, 126-131.
- EMEP, 2006. EMEP Status Report 2/2006. Heavy metals: transboundary pollution of the environment. http://www.msceast.org/reports/2_2006.pdf, 20.10.2011
- EMEP, 2007. EMEP Status Report 2/2007. Heavy metals: transboundary pollution of the environment. http://www.msceast.org/reports/2_2007.pdf, 20.10.2011
- EMEP, 2008. EMEP Status Report 2/2008. Heavy metals: transboundary pollution of the environment. http://www.msceast.org/reports/2_2008.pdf, 22:10.2011
- Emmanuel S., Erel Y., 2002. Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning process in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2517-2527.
- Eskenasy G.M., Stefanova Y.S., 2007. Trace elements in the Goze Delchev coal deposit, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 72, 257–67.
- Espi E., Boutron C.F., Hong S., Pourchet M., Ferrari C., Shotyk W. a Charlet L., 1997. Changing concentrations of Cu, Zn, Cd and Pb in a high altitude peat bog from Bolivia during the past three centuries. *Water Air Soil Pollut.* 100, 289-296.

- Ettler V., Mihaljevič M., 1999. Distribuce vybraných stopových prvků v několika ombrotrofních rašeliništích Českého masívu. *Rostlinná výroba* 45 (7), 331-334.
- Ettler V., Mihaljevič M., Komárek M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 311-317.
- Ettler V., Vaněk A., Mihaljevič M., Bezdička P., 2005a. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58, 1449-1459.
- Ettler V., Johan Z., Baronnet A., Jankovský F., Gilles C., Mihaljevič M., Šebek O., Strnad L., Bezdička P., 2005b. Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead smelter: environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9309-9316.
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J., 2006. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environ. Pollut.* 142, 409-417.
- Ettler V., Rohovec J., Navrátil T., Mihaljevič M., 2007. Mercury distribution in soil profiles polluted by lead smelting. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 78, 12-16.
- Ettler V., Navratil T., Mihaljevic M., Rohovec J., Zuna M., Sebek O., Strnad L., Hojdova M., 2008. Mercury deposition/accumulation rates in the vicinity of a lead smelter as recorded by a peat deposit. *Atmos. Environ.* 42, 5968-5977.
- Farmer J.G., Eades L.J., Graham M.C., 1999. The lead content and isotopic composition of British coals and their implications for past and present releases of lead to the UK Environment. *Environ. Geochem. and Health* 21, 257-272.
- Farmer J.G., Eades L.J., Atkins H., Chamberlain D.F., 2002. Historical trends in the lead isotopic composition of archival sphagnum mosses from Scotland (1838-2000). *Environ. Sci. Technol.* 36, 152-157.
- Farmer J.G., Graham M.C., Bacon J.R., Dunn S.M., Vinogradoff S.I., MacKenzie A.B., 2005. Isotopic characterization of the historical lead deposition record at Glensaugh, an organic-rich, upland catchment in rural N.E. Scotland. *Sci. Total Environ.* 346, 121-137.
- Farmer J.G., Peter Anderson, Joanna M. Cloy, Margaret C. Graham, Angus B. MacKenzie, Gordon T. Cook, 2009. Historical accumulation rates of mercury in four Scottish ombrotrophic peat bogs over the past 2000 years. *Sci. Total Environ.* 407, 5578-5588
- Fergusson J.E., 1990. *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects.* Pergamon Press, Oxford.
- Fernandez A.J., Ternero M., Barragan F.J., Jiminez J.C., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles, *Atmos. Environ.* 36, 773-780.
- Fisher, S., Nicholas, N.S., Scheuerman, P.R., 2002. Dendrochemical Analysis of Lead and Calcium in Southern Appalachian American Beech. *J. Environ. Qual.* 31, 1137-1145.

- Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., 2005. Geochemistry of mercury in the environment. In Environmental Geochemistry (ed. Lollar B), vol. 9, Treatise in Geochemistry (ed. Holland HD, Turekian KK), Elsevier Publishing, Oxford, pp. 107-148.
- Flynn W.W., 1968. The determination of low level of polonium 210 in environmental material. *Anal.Chim. Acta.* 43, 221-227.
- Franzen, C., Kilian, R., Biester, H., 2004. Natural mercury enrichment in a minerogenic fen—evaluation of sources and processes. *J. Environ. Monit.* 6, 466-472.
- Gautam P., Blaha U., Appel E., Neupane, G., 2004. Environmental magnetic approach towards the quantification of pollution in Kathmandu urban area, Nepal, *Phys. Chem. Earth.* 29, 973-984.
- Givelet N., Roos-Barracough F., Shotyk W., 2003. Predominant anthropogenic sources and rates of atmospheric mercury accumulation in southern Ontario recorded by peat cores from three bogs: comparison with natural “background” values (past 8000 years). *J. Environ. Monit.* 5, 935-949.
- Glodek A., Pacyna J.M., 2009. Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmos. Environ.* 43, 5668-5673.
- Gobeil C., Macdonald R. W., Smith J. N., 1999. Mercury profiles in sediments of the Arctic Ocean basins. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4194-4198.
- Gobran G.E., Wenzel Walter W., Lombi Enzo, 2001. Trace elements in the Rhizosphere. CRC Press. 321.
- Golovatskaya E.A., Lyapina E.E., 2009. Distribution of Gross Mercury in the Profile of Peat Soil of West Siberia. *Sib. J. Ecology* 2, 299-306.
- Green D.J., Shortle W.C., Shigo A.L., 1981. Compartmentalization of discoloured and decayed wood in red maple branch stubs. *Forest.Sci.* 27, 519–522.
- Guyette R.P., Cutter B.E., Henderson G.S., 1991. Long-term relationships between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of eastern red cedar. *J. Environ. Qual.* 20, 146–150.
- Hagemeyer, J., 1993. Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical reassessment. In: Markrt, B. (Ed.), In. Plants as Biomonitors. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, pp. 541-563.
- Hagemeyer J., Schafer H., Breckle S.W., 1994. Seasonal variations of nickel concentrations in annual xylém rings of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *Sci. Total Environ.* 145, 111–118.
- Hagemeyer J., Kyungwon S., 1995. Extraction of Cd and Pb from stem wood of pine *Pinus sylvestris* L. trees with variol solutions. *Angew Bot.* 69, 55-59.
- Hagemeyer J., Schäfer H., 1995. Seasonal variations in concentrations and radial distribution patterns of Cd, Pb and Zn in stem wood of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *Sci. Total Environ.* 166 (1-3), 21, 77-87.
- Han Y., Kingston H.M., Boylan H.M., Rahman G.M.M., Shah S., Richter R.C., Link D.D., Bhandari S., 2003. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 428-436.

- Hansmann W., Köppel V., 2000. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*. 171, 123-144.
- Havelka F., 1994. Rašeliniště jako indikátor zatížení prostředí atmosférickými imisemi. *Rostlinná výroba*. 40(12), 1153-1162.
- Hinds W., 1982. *Aerosol Technology. Properties, behaviour, and measurements of airborne particles*. John Wiley & Sons, New York. 424
- Hlásenský I., 2002. Recentní vrchovištní rašeliniště jako archiv záznamů historických úrovní atmosférické depozice. Disertační práce. Katedra geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů. PřF UK Praha. 176.
- Ho Y.S., McKay G., 1999. The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Res.* 33(2), 578-584.
- Hoffmann V., Knab M., Appel E., 1999. Magnetic susceptibility mapping of roadside pollution. *J. Geochem. Explor.* 66, 313–326.
- Hofmeister J., Oulehle F., Krám P., Hruška J. 2008. Loss of nutrients due to litter raking compared to the effect of acidic deposition in two spruce stands, Czech Republic, *Biogeochem.* 88, 139-151.
- Hojdová, M., Navrátil, T., Rohovec, J., Penížek, V., Grygar, T., 2009. Mercury distribution and speciation in soils affected by historic mercury mining. *Water Air Soil Pollut.* 200, 89–99.
- Hojdová M., Navrátil T., Rohovec J., Žák K., Vaněk A., Chrástný V., Bače R., Svoboda M., 2011. Changes in Mercury Deposition in a Mining and Smelting Region as Recorded in Tree Rings. *Water Air Soil Pollut.* 216, 73–82.
- Hopper J.F., Ross H.B., Sturges W.T., Barrie L.A., 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* 43B, 45–60.
- Hutchinson T.C., Meema K.M., 1987. *Lead, Mercury, Cadmium, and Arsenic in the Environment*. SCOPE 31, John Wiley and Sons, New York.
- Hutchinson T.C., Watmough S.A., Sager E.P., Karagatzides, J.D., 1998. Effects of excess nitrogen deposition and soil acidification on sugar maple (*Acer saccharum* Marsh) in Ontario, Canada: an experimental study. *Can. J. For. Res.* 28, 299–310.
- Chiaradia M., Cupelin F., 2000. Gas-to-particle conversion of mercury, arsenic and selenium through reactions with traffic-related compounds (Geneva): Indications from lead isotopes. *Atmos. Environ.* 34(2), 327-332.
- CHMU, 2009. Information about Air Quality in the Czech Republic e Database ISKO 2009. Czech Hydrometeorological Institute. www.chmi.cz.
- Chun L., Hui-Yi H., 1992. Tree-ring element analysis of Korean pine *Pinus koraiensis* Sieb. Et Zucc.) and Mongolian oak(*Quercus mongolica* Fisch. ex Turcz.) from Changbai Mountain, northeast China. *Trees* 6, 103-108.
- Chunxia Z., Baochun H., Piper J.D.A., Luo R., 2008. Biomonitoring of atmospheric particulate matter using magnetic properties of *Salix matsudana* tree ring cores. *Sci. Total Environ.* 393 (1), 177-190.

- Church T.M., A. Véron A., Patterson C.C, Settle D., Erel Y, Maring H.R and A.R. Flegal., 1990. Trace elements in the North Atlantic troposphere: shipboard results of precipitation and aerosols. *Global Biogeochem Cycles*, 4 4 , pp. 431–443.
- Jacobsen O.S., 1982. The historical development of air pollution as reflected in ombrotrophic peat bogs in Denmark. *In* B. C. Patten (ed.): *Ecosystem Dynamics in Freshwater Wetlands and Shallow Water Bodies* vol. 1, Centre of international projects, International scientific workshop, Moscow. 271-288.
- Jeker P, Krähenbühl U., 2001. Sulfur profiles of the twentieth century in peat bogs of the Swiss Midlands measured by ICP-OES and by IC. *Chimia* 55, 1029–32.
- Jensen A., 1997. Historical deposition rates of Cd, Cu, Pb, and Zn in Norway and Sweden estimated by Pb dating and measurement of trace elements in cores of peat bogs. *Water Air Soil Pollut.* 95, 205-220.
- Jones J.M., 1987. Chemical fractionation of copper, lead and zinc in ombrotrophic peat. *Environ. Pollut.* 48, 131-144.
- Jordan R.N., Yonge D.R., Hathhorn W.E., 1997. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter. *J. Contamin. Hydrology.* 29 (1), 59-80.
- Jóža M., Vonička P. a kol. 2004. Jizerskohorská rašeliniště. Jizersko-ještědský horský spolek.
- Kapička A., Petrovský E., Ustjak S., Macháčková K., 1999. Proxy mapping of fly-ash pollution of soils around a coal-burning power plant: a case study in the Czech Republic. *J. Geochem. Explor.* 66, 291–297.
- Kapička A., Jordanova N., Petrovský E. Ustjak, S., 2000. ‘Magnetic stability of power-plant fly ash in different soil solutions’, *Phys. Chem. Earth.* 25A(5), 431–436.
- Kapička A., Petrovský E., Jordanova N., Podrázský V., 2001. Magnetic Parameters of Forest Top Soils in Krkonoše Mountains, Czech Republic. *Physics and Chemistry of the Earth* 26, 917-922.
- Kapička A., Jordanova N., Petrovský E., Podrázský V., 2003. Magnetic study of weakly contaminated forest soils, *Water Air Soil Pollut.* 148, 31-44.
- Kolker A., Senior C.L., Quick J.C., 2006. Mercury in coal and the impact of coal quality on mercury emissions from combustion systems: *App. Geochem.* 21, 1821-1836.
- Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevič M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review - *Environment International.* 34, 562–577.
- Kopáček J., Veselý J., 2005. Sulfur and nitrogen emissions in the Czech Republic and Slovakia from 1850 till 2000. *Atmos. Environ.* 39, 2179-2188.
- Krejčí R., Černý J., Hruška J., Davies T.D., Bridges K.S., Peters N.E., Hůnová I., Zeman Z., 2001. Damage of spruce forest in Krušné hory Mts.(In Czech)Vesmír. 80, 576-580.
- KWB Turow., 2011. 23.9.2011. <http://www.kwbturow.com.pl>
- Kylander M.E., Klaminder J., Bindler R., Weiss D.J., 2010. Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth Planet. Sci. Letters.* 290, 44–53.

- Lageard J.G.A., Howell J.A., Rothwell J.J., Drew I.B., 2008. The utility of *Pinus sylvestris* L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire, UK. *Environ. Pollut.* 153, 284-294.
- Le Roux G., Weiss D., Grattan J., Givélet N., Krachler M., Cheburkin A., Rausch N., Kober B., Shotyk W., 2004. Identifying the sources and timing of ancient and medieval atmospheric lead pollution in England using a peat profile from Lindow bog, Manchester. *J. Environ. Monitor.* 6, 502-510.
- Le Roux G., Aubert D., Stille P., Krachler M., Kober B., Cheburkin A., Bonani G., Shotyk W., 2005. Recent atmospheric Pb deposition at a rural site in southern Germany assessed using a peat core and snowpack, and comparison with other archives. *Atmos. Environ.* 39, 6790-6801.
- Le Roux G., Laverret E., Shotyk W., 2006. Fate of calcite, apatite and feldspars in ombrotrophic peat bog, Black Forest, Germany. *Journal of Geol. Society* 163, 641-646.
- Le Roux G., Sonke J.E., Cloquet C., Aubert D., De Vleeschouwer F., 2008. Comment on “The biosphere: a homogenizer of Pb-isotope-signals” by C. Reimann, B. Flem, A. Arnoldussen, P. Englmaier, T.E. Finne, F. Koller. *Appl. Geochem.* 23, 2789–2792.
- Legierski J., Vaněček M., 1967. Lead isotopic composition of some galenas from the Bohemian Massif. *Acta Universitatis Carolinae, Geologica.* 2, 153-172.
- Lepp N.W., 1975. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environ. Pollut.* 9, 49-61.
- Lepp N.W., Dollard G.J., 1974. Studies on the behaviour of lead in wood. Binding of free and complexed ^{210}Pb to xylem tissue. *Oecologia* 16, 369-373.
- Lindqvist O., Johanson K., Aastrup M., Anderson A., Bringmark L., Hovsenius G., Hakanson L., Iverfeld A., Meili M. And Timm B., 1991. Mercury in the Swedish environment - recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air Soil Pollut.* 55, 1-261.
- Liroff R. A., 1990. Eastern Europe: Restoring a Damaged Environment. *EPA Journal.* 16, 50-55.
- Livett E.A., 1988. Geochemical monitoring of atmospheric heavy metal pollution: theory and applications. *Adv. Ecol. Res.* 18, 65-173.
- Lukaszewski Z., Siwecki R., Opydo J., Zembrzusi W., 1993. The effect of industrial pollution on copper, lead, zinc and cadmium concentration in the xylem rings of resistant and sensitive species of poplar. *Trees* 7, 169–174.
- MaClauchlan L.E., Borden J.H., Cackette M.R., D’Auria J.M., 1987. A rapid, multisample technique for detection of trace elements in trees by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. *Can. J. For. Res.* 17, 1124–1130.
- Magiera T., Strzyszczyński Z., Kapička A., Petrovský E., 2000. Ferrimagnetic minerals of anthropogenic origin in highland peats in south-western Poland and Northern Bohemia. *Geol. Carpath.* 51 (3), 199–200.

- Majer V., Cosby B.J., Kopáček J., Veselý J., 2003. Modelling reversibility of Central European mountain lakes from acidification: Part I–The Bohemian Forest. *Hydrology and Earth System Sciences* 7, 494-509.
- Maring H., Settle D.M., 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature* 330, 154-156.
- Marschner H., Häussling M. and George E., 1991 Ammonium and nitrate uptake rates and rhizosphere pH in non-mycorrhizal roots of Norway spruce [*Picea abies* (L.) Karst.]. *Trees* 5, 14-21.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F., Morel F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental Mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3191-3198.
- Mastalerz M., Drobniak A., 2007. Arsenic, cadmium, lead and zinc in the Danville and Springfield coal members (Pennsylvanian) from Indiana. *Inter. J. Coal Geo.* 71, 37-53.
- Mazurski K.R., 1986. The destruction of forest in Polish Sudetes Mountains by industrial emissions. *Forest Eco. Manage.* 17, 326-335.
- McClenahan J.R., Vimmerstedt J.P., Scherzer A.J., 1989. Elemental concentrations in tree rings by PIXE: statistical variability, mobility and effects of altered soil chemistry. *Can. J. For. Res.* 19, 880-888.
- Mihaljevič M., Zuna M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Goliáš V., 2006. Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Sci. Total. Environ.* 372, 334-344. Příloha III
- Mihaljevič M., Zuna M., Ettler V., Chrástný V., Šebek O., Strnad L., Kyncl T., 2008. A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. *Water Air Soil Pollut.* 188, 311-321. Příloha IV
- Mihaljevič M., Ettler V., Strnad L., Šebek O., Vonásek F., Drahotka P., Rohovec J., 2009. Isotopic composition of lead in Czech coals. *Inter. J. Coal Geo.* 78, 38-46.
- Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Procházka R., Zeman J., Sracek O., 2010. Alteration of arsenopyrite in soils under different vegetation covers. *Sci. Total. Environ.* 408, 1286-1294.
- Mísař Z., Dudek A., Havlena V., Weiss J., 1983. *Geologie ČSSR I., Český masív.* SPN Praha
- Mlčoch B. et al. 1992. *Geologická mapa Č R 1:50 000, list 01-43 Horní Blatná.* - Č GÚ Praha.
- Moldan B., Schnoor J.L., 1992. Czechoslovakia – examining a critically ill environment. *Environ. Sci. Technol.* 26 (1), 14-21.
- Momoshima N., Bondietti E.A., 1990. Cation binding in wood: applications to understanding historical changes in divalent cation availability to red spruce. *Can. J. For. Res.* 20, 1840-1849.
- Monna F., Lancelot J., Croudace I.W., Cundy A.B., Lewis J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United

- Kingdom: implications of Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2277-2286.
- Monna F., Aiuppa A., Varrica D., Dongarra G., 1999. Pb isotope composition in lichens and aerosols from eastern Sicily: insights into the regional impact of volcanoes on the environment. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2517-2523.
- Monna F., Galop D., Carozza L., Tual M., Beyrie A., Marembert F., Chateau C., Dominik J., Grousset F.E., 2004. Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. *Sci. Total Environ.* 327, 197-214.
- Moore P.D., 1991. Ups and downs in peatlands. *Nature* 353, 299-300.
- MŽP, Ministerstvo životního prostředí 2004. NPR Novodomské rašeliniště, zpráva GeoVision s.r.o. Plzeň.
- Nabais C., Freitas H., Hagemeyer J., Breckle S-W., 1996. Radial distribution of Ni in stem wood of *Quercus ilex* L. trees. grown on serpentine and sandy loam umbric leptosol soils of NE-Portugal. *Plant Soil.* 183, 181-185.
- Nabais C., Freitas H., Hagemeyer J., 1999. Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmental pollution. *Sci. Total Environ.* 232, 33-37.
- Navrátil T., Vach M., Skřivan P., Mihaljevič M., Dobešová I., 2004. Deposition and fate of lead in a forested catchment, Lesní potok, Central Czech Republic. *Water Air Soil Pollut. Focus* 4, 619-630.
- Navrátil T., Hojdová M., Rohovec J., Penížek V., Vařilová Z., 2009. Effect of Fire on Pools of Mercury in Forest Soil, Central Europe. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 83, 269-274.
- Novák M., Bottrell S.H., Fottová D., Buzek F., Groscheová H., Žák K., 1996. Sulfur isotope signals in forest soils of Central Europe along an air-pollution gradient. *Environ. Sci. Technol.* 30(12), 3473-3476.
- Novák M., Kirchner J., Groscheová H., Černý J., Havel M., Krejčí R., Buzek F., 2000. Sulfur isotope dynamics in two Central European watersheds affected by high atmospheric deposition of SO_x. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64, 367-383.
- Novák M., Emmanuel S., Vile M.A., Erel Y., Veron A., Pačes T., Wieder K.R., Vaněček M., Štěpánová M., Břízová E., Hovorka J., 2003. Origin of lead in eight Central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environ. Sci. Technol.* 37, 437-445.
- Novák M., Adamová M., Wieder R.K., Bottrell S.H., 2005a. Sulfur mobility in peat. *Appl. Geochem.* 20, 673-681.
- Novák M., Vile M.A., Bottrell S.H., Štěpánová M., Jacková I., Buzek F., Prechová E., Newton R.J., 2005b. Isotope systematics of sulfate- oxygen and sulfate-sulfur in six European peatlands. *Biogeochem.* 76, 187-213.
- Novák M., Erel Y., Zemanová L., Bottrell S.H., Adamová M., 2008. A comparison of lead pollution record in Sphagnum peat with known historical Pb emission rates in the British Isles and the Czech Republic. *Atmos. Environ.* 42, 8997-9006.

- Novák M., Miková J., Krachler M., Košler J., Erbanová L., Prechová E., Jacková I., Fottová D., 2010. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4207-4218.
- Nriagu J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. 338, 47-49.
- Nriagu J.O., Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. *Nature*. 333, 134-139.
- Oldfield F., Richardson N., Appleby P.G., 1995. Radiometric dating (Pb-210, Cs-137, Am-241) of recent ombrotrophic peat accumulation and evidence for changes in mass-balance. *Holocene* 5, 141-148.
- Olid C., Garcia-Orellana J., Martinez-Cortizas A., Masque P., Peiteado E., Sanchez-Cabeza J.A., 2008. Role of surface vegetation in Pb-210-dating of peat cores. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8858-64.
- Oliva R.S., Espinosa A.J. F., 2007. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchem. J.* 86 (1), 131-139.
- Orlandi M., Pelfini M., Pavan M., Santilli M., Colombini M.P., 2002. Heavy metals variations in some conifers in Valle d'Aosta (Western Italian Alps) from 1930 to 2000. *Microchem. J.* 73, 237-244.
- Oulehle F., Hofmeister J., Hruška J., 2007. Modeling of long-term effect of tree species. *Eco. Model.* 204, 359-371.
- Oulehle F., Hruška J., 2005. Tree species (*Picea abies* and *Fagus sylvatica*) effects on soil water acidification and aluminium chemistry at sites subjected to long-term acidification in the Ore Mts., Czech Republic. *J. Inorg. Biochem.* 99, 1822-1829.
- Patrick G.J., Farmer J.G., 2006. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Sci. Total Environ.* 362, 278-291.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D., 2006. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Sci. Total Environ.* 370, 147-56.
- Pacyna E. G., Pacyna J.M., Steenhuisen F., Wilson S., 2006a. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* 40, 4048-4063.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G., Aas W., 2009. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmos. Environ.* 43, 117-127.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K., Munthe J., Kindbom K., Wilson S., Steenhuisen F., Maxson P., 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos. Environ.* 44 (20), 2487-2499.
- Pešek J., Bencko V., Sýkorová I., Vašíček M., Michna O., Martínek K., 2005. Some trace elements in coal of the Czech republic. Environment and health protection implication. *Cent. Eur. J. Publ. Health.* 13 (3), 153-158.

- Prohaska T., Stadlbauer C., Wimmer R., Stingeder G., Latkoczy Ch., Hoffmann E., Stephanowitz H., 1998. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *Sci. Total Environ.* 219, 29-39.
- Reimann C., Flem B., Arnoldussen A., Englmaier P., Finne T.E., Koller F., Nordgulen Ø., 2008. The biosphere: A homogeniser of Pb-isotope signals. *Appl. Geochem.* 23, 705-722.
- Reimann C., Englmaier P., Gough L., Lamothe P., Nordgulen Ø., Smith D., 2009. Geochemical gradients in O-horizon soils of southern Norway: natural or anthropogenic? *App. Geochem.* 24, 62-76.
- Reimann C., Smith D.B., Woodruff L.G., Flem B., 2011. Pb-concentrations and Pb-isotope ratios in soils collected along an east–west transect across the United States. *App. Geochem.* 26, 1623-1631.
- Ren X.W., 1997. *Dendrology (North China)*. China Forestry Publishing House.
- Rieuwerts J. S., Farago M., 1996. Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic. *Appl. Geochem.* 11, 17-23.
- Rieuwerts J. S., Farago M., 1996b. Mercury concentrations in a historic lead mining and smelting town in the Czech Republic: A pilot study. *Sci. Total Environ.* 188, 167-171.
- Robinson M.F., Heath J., Mansfield T.A., 1998. Disturbances in stomatal behavior caused by air pollutants. *J. Exp. Bot.* 49, 461-469.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., 1994. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58 (15), 3265-3269.
- Rosman K.J.R., Ly C., Van de Velde K., Boutron C.F., 2000. A two century of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth Planet. Sci. Letters*, 176, 413-424.
- Rothwell J.J., Robinson S.G., Evans M.G., Yang J., Allott T.E.H., 2005. Heavy metal release by peat erosion in the Peak District, southern Pennines, UK. *Hydrol. Process.* 19, 2973-2989.
- Rothwell J.J., Lindsay J.B., 2007. Mapping contemporary magnetic mineral concentrations in peat soils using fine-resolution digital terrain data. *Catena* 70, 465-474.
- Rothwell J.J., Taylor K.G., Ander E.L., Evans M.G., Daniels S.M., Allott T.E.H., 2009. Arsenic retention and release in ombrotrophic peatlands. *Sci. Total Environ.* 407, 105-1417.
- Rydberg J., Klaminder J., Rosen P., Bindler R., 2010. Climate driven release of carbon and mercury from permafrost mires increases mercury loading to sub-arctic lakes. *Sci. Total Environ.* 408, 4778-4783.
- Saarela K.-E., Harju L., Rajander J., Lill J.-O., Heselius. S.-J., Lindroos A., Mattsson K., 2005. Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study. *Sci. Total Environ.* 343, 231-241.
- Sauter J.J., 1972. Respiratory and phosphatase activities in contact cells of wood rays and their possible role in sugar secretion. *Z Pflanzenphysiol* 67, 135-145.

- Sauter J.J., Van Cleve B., 1992. Seasonal variation of amino acids in the xylem sap of *Populus x canadensis* and its relation to protein body mobilization. *Trees* 7, 26-32.
- Sauvé S., 2001. Speciation of metals in soils. In: Allen HE (ed), *Bioavailability of Metals In Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants*, p 158. SETAC Press, Pensacola, FL, USA
- Savard M.M., Bégin C., Parent M., Marion J., Smirnoff A., 2006. Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emission of metals and gases near a copper smelter. *Geochem.: Explor. Environ. Analysis*. 6, 237-247.
- Shiharata H., Elias W., Patterson C.C., 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 44, 149–62.
- Shotbolt L., Buker P., Ashmore M.R., 2007. Reconstructing temporal trends in heavy metal deposition: Assessing the value of herbarium moss samples. *Environ. Pollut.* 147 (1), 120-130.
- Shotyk W., 1988. Review of the Inorganic Geochemistry of Peat and Peatland Waters. *Earth-Sci. Rev.* 25, 95-176.
- Shotyk W., 1997. Atmospheric deposition and mass balance of major and trace elements in two oceanic peat bog profiles, northern Scotland and the Shetland Islands. *Chem. Geol.* 138, 55-72.
- Shotyk W., 2002. The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition record by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland. *Sci. Total Environ.* 292, 19-31.
- Shotyk W., Weiss D., Appleby P. G., Cheburkin A. K., Frei R., Gloor M., Kramers J. D., Reese S., Van der Knapp W. O., 1998. History of atmospheric lead deposition since 12 370 ¹⁴C yr BP from peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science* 281, 1635-1640.
- Shotyk W., Weiss D., Kramers J.D., Frei R., Cheburkin A.K., Gloor M., 2001. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, and REE) since 12,370 ¹⁴C yr BP. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 14, 2337-2360.
- Shotyk W., Goodsite M.E., Roos-Barraclough F., Frei R., Heinemeier J., Asmund G., 2003. Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, Pb and As accumulation recorded by peat cores from southern Greenland and Denmark dated using the ¹⁴C “bomb pulse curve”. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 67, 3991-4011.
- Shotyk W., Goodsite M.E., Roos-Barraclough F., Givélet N., Le Roux G., Weiss D., Cheburkin A.K., Knudsen K., Heinemeier J., Van Der Knaap W.O., Norton, S.A., Lohse C., 2005. Accumulation rates and predominant atmospheric sources of natural and anthropogenic Hg and Pb on the Faroe Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 69, 1-17.
- Schell W.R., Tobin M.J., Novak M.J.V., Wieder R.K., Mitchell P.I., 1997. Deposition history of trace metals and fallout radionuclides in wetland ecosystems using ²¹⁰Pb chronology. *Water Air Soil Pollut.* 100, 233-239.

- Schröder W. H., Munthe J., Lindqvist O., 1989. Cycling of mercury between water, air, and soil compartments of the environment. *Water Air Soil Pollut.* 48 (3-4), 337-347.
- Schulz H., Popp P., Huhn G., Stark H.-J.; Schuurmann G., 1999. Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks: I Temporal and spatial variations. *Sci. Total Environ.* 232, 49-58.
- Sobanska S., Ricq N., Laboudigue A., Guillermo R., Brémard C., Laureyns J., Merlin J.C., Wignacourt J.P., 1999. Microchemical investigation of dust emitted by a lead smelter. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1334-1339.
- Spitzer a Bufková, 2008 . Šumavská rašeliniště. SNP a CHKO Šumava
- Steinmann P. ,Shotyk W., 1997. The geochemistry of major elements in peats from two contrasting Sphagnum bogs, Jura Mountains, Switzerland. *Chem. Geol.* 138, 25-53.
- Stewart C.M., 1966. Excretion and heartwood formation in living trees. *Science.* 153, 1068-1074.
- Storch H., Costa-Cabral M., Hagner CH., Feser F., Pacyna J., Pacyna E., Kolb S., 2003. Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *Sci. Total Environ.* 311, 151-176.
- Strzyszc Z., Magiera T., Heller F., 1996. 'The influence of industrial immisions on the magnetic susceptibility of soils in Upper Silesia'. *Studia Geoph. Geod.* 40, 276-286.
- Sturges W.T., Barrie L.A., 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature* 329, 144-146.
- Suchara I., Sucharová J., 2004. Distribution of 36 element deposition rates in a historic mining and smelting area as determined through fine-scale biomonitoring techniques. Part II: Relative long term accumulated atmospheric deposition levels. *Water Air Soil Pollut.* 153, 229-252.
- Suchara I., Sucharová J., 2008. Mercury distribution around the Spolana chlor-alkali plant (central Bohemia, Czech Republic) after a catastrophic flood, as revealed by bioindicators. *Environ. Pollut.* 151, 352-361.
- Suchara I., Sucharová J., Hola M., Reimann C., Boyd R., Filzmoser P., Englmaier P., 2011. The performance of moss, grass, and 1- and 2-year old spruce needles as bioindicators of contamination: A comparative study at the scale of the Czech Republic. *Sci. Total Environ.* 409, 2281-2297.
- Sucharová J., Suchara I., 1998. Atmospheric deposition levels of chosen elements in the Czech Republic determined in the framework of the International Bryomonitoring Program 1995. *Sci. Total Environ.* 223, 37-52.
- Sucharová J., Suchara I., 2004. Distribution of 36 element deposition rates in a historic mining and smelting area as determined through fine-scale biomonitoring techniques. Part I.: Relative and absolute current atmospheric deposition levels detected by moss analyse. *Water Air Soil Pollut.* 153, 205-228.
- Sucharová J., Suchara I., Reimann C., Boyd R., Filzmoser P., Englmaier P., 2011. Spatial distribution of lead and lead isotopes in soil B-horizon, forest-floor humus, grass

(*Avenella flexuosa*) and spruce (*Picea abies*) needles across the Czech Republic. *App. Geochem.* 26, 1205-1214.

- Swaine D.J., 1990. Trace elements in coal. Butterworth & Co Publishers, London, 296.
- Šakalys J., Kvietkus K., Sucharová J., Suchara I., Valiulis D., 2009. Changes in total concentrations and assessed background concentrations of heavy metals in moss in Lithuania and the Czech Republic between 1995 and 2005. *Chemosphere* 76 (1), 91-97.
- Šantrůčková H., Šantruček J., Šetlík J., Svoboda M., Kopáček J., 2007. Carbon isotopes in tree rings of Norway spruce exposed to atmospheric pollution. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5778-5782.
- Tejnecký V., Drábek O., Borůvka L., Nikodém A., Kopáč J., Vokurková P., Šebek O., 2010. Seasonal variation of water extractable aluminium forms in acidified forest organic soils under different vegetation cover. *Biogeochem.* 101, 151-163.
- Tomašević M., Vukmirović Z., Rajšić S., Tasić M., Stevanović B., 2005. Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area. *Chemosphere*. 61 (6), 753-760.
- Urban N.R., Eisenreich S.J., Grigal D.F., Schurr K.T., 1990. Mobility and diagenesis of Pb and ^{210}Pb in peat. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 3329-3346.
- Van De Geijn S.C. and Petit C.H.M., 1979. Transport of divalent cations: cation exchange capacity of intact xylem vessels. *Plant Physiol.* 64, 954-958.
- Vaněk A., Chrástný V., Teper L., Cabala J., Penížek V., Komárek M., 2011. Distribution of thallium and accompanying metals in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from a smelter-affected area. *J. Geochem. Explor.* 108, 73-80.
- Vejvoda J., Buryan P., Svrček P., 1998. Desulphurisation of waste gases in Czech republic. *Acta Montan. Slovaca*. 3, 262-266.
- Veselý J., 2000. The history of metal pollution recorded in the sediments of Bohemian Forest lakes: Since the Bronze Age to the present. *Silva Gabreta* 4, 147-166.
- Veselý J., Jacobson H.A., Miller L.M., Norton S.A., Appleby P., Dixit A.S., Smol J.P., 1993. The history of air pollution at Čertovo lake, southwestern Czech Republic. *J. Paleolimnology* 8, 211-231.
- Vile M.A., Novák M.J.V., Břízová E., Wieder R.K., Schell W.R., 1995. Historical rates of atmospheric Pb deposition using ^{210}Pb dated peat cores: corroboration, computation, and interpretation. *Water Air Soil Pollut.* 79, 89-106.
- Vile M.A., Wieder R.K., Novák M., 2000. 200 years of Pb deposition throughout the Czech republic: Patterns and Sources. *Environ. Sci. Technol.* 34, 12-21.
- Vile M.A., Wieder R.K., Novák M., 1999. Mobility of Pb in Sphagnum derived peat. *Biogeochem.* 45, 35-52.
- Vlašimský P., 1982. Geochemie hornin a otázka možných zdrojů hydrotermální mineralizace v příbramské rudní oblasti. *Sborník Geologických Věd, Ložisková Geologie* 24, 49-99.

- Vurm K., 2001. Dějiny příbramské hutě 1311-2000 (History of the Příbram Smelter 1311-2000). Kovohutě Příbram Editions, 200 pp. (in Czech).
- Watmough S.A., 1997. An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environ. Rev.* 5, 181–201.
- Watmough S.A., 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environ. Pollut.* 106, 391-403.
- Watmough S.A., Hutchinson, T.C., 1996. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environ. Pollut.* 93, 93-102.
- Watmough S.A., Hutchinson T.C., Evans R.D., 1997. Application of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry in dendrochemical analysis. *Environ.Sci.Technol.* 31, 114-118.
- Watmough S.A., Hutchinson T.C., 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environ. Pollut.* 104, 1, 79-88.
- Watmough S.A., Hutchinson T.C., Evans R.D., 1999a. The distribution of ⁶⁷ Zn and ²⁰⁷ Pb applied to white spruce foliage at ambient concentrations under different pH regimes. *Env. Exp. Bot.* 41, 83–92.
- Watmough S.A., Hutchinson T.C., 2003. A comparison of temporal patterns in trace metal concentration in tree rings of four common european tree species adjacent to Cu-Cd refinery. *Water Air Soil Pollut.* 146, 225-241.
- Weis J.S., Weis P., 2004. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environ. Internat.* 30, 685-700.
- Weiss D., Shotyk W., Kempf O., 1999. Archives of atmospheric lead pollution. *Naturwissenschaften* 86, 262-275.
- Weiss D., Shotyk W., Kramers J.D., Gloor M., 1999a. Sphagnum mosses as archives of recent and past atmospheric lead deposition in Switzerland. *Atmos. Environ.* 33, 3751-3763.
- Weiss D., Shotyk W., Appleby P.G., Kramers J.D., Cheburkin A.K., 1999b. Atmospheric Pb deposition since the industrial revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1340-1352.
- Weiss D., Shotyk W., Boyle E.A., Kramers J.D., Appleby P.G., Cheburkin A.K., 2002. Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs. *Sci. Total Environ.* 292, 7-18.
- Wieder R.K., 1985. Peat and water chemistry at Big Run Bog, a peatland in the Appalachian mountains of West Virginia, USA. *Biogeochem.* 1, 277-302.
- Woo S.Y., 2010. Epidermal leaf characteristics and seasonal changes of net photosynthesis of five *Populus*. *Afr. J. Biotechnol.* 9(10), 1455-1458.
- Xia K., Skyllberg U.L., Bleam W.F., Bloom P.R., Nater E.A., Helmke P.A., 1999. X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 33, 257-261.

- Xu M., Yan R., Zheng C., Qiao Y., Han J., Sheng C., 2003. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Proc. Technol.* 85, 215–37.
- Yokoyama T., Asakura K., Matsuda H., Ito S., Noda N., 2000. Mercury emissions from a coal-fired power plant in Japan. *Sci. Total Environ.* 259, 97-103.
- Zaccone C., Santoro A., Cocozza C., Terzano R., Shotyk W., Miano T.M., 2009. Comparison of Hg concentrations in ombrotrophic peat and corresponding humic acids, and implications for the use of bogs as archives of atmospheric Hg deposition. *Geoderma* 148, 399–404.
- Zoubek V., Kodym O., 1969. Geologická mapa Č R 1:200 000, list M-33-XIV Teplice – Annaberg - Buchholz. – ÚÚG Praha.
- Zuna M., 2005. Záznam Pb znečištění příbramské metalurgie v rašelinném profilu. Diplomová práce, Přf UK ÚGMNZ.

6. PŘÍLOHY